

**Die Aktivierung von reaktionsträgen kleinen Molekülen
an koordinativ ungesättigten β -Diketiminato-
Nickelkomplexen: Mechanistische Studien der Reaktion
mit N_2 , SF_6 , NF_3 , O_2 und N_2O**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Humboldt-Universität zu Berlin

Dipl.-Chem. Patrick Holze

Präsident der Humboldt-Universität
Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter: 1. Prof. Dr. Christian Limberg
 2. Prof. Dr. Thomas Braun
 3. Prof. Dr. Biprajit Sarkar

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 2016

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Christian Limberg im Zeitraum von Oktober 2010 bis März 2016 am Institut für Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.

Für Omi und meine Familie.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Kleine Moleküle, wie beispielsweise die äußerst effizienten Treibhausgase SF_6 und NF_3 , aber auch Distickstoff und Disauerstoff stehen im Fokus der chemischen Forschung. Solche Moleküle sind durch ihr Vorkommen in der Atmosphäre ubiquitär vorhanden, preiswert und könnten als Synthesebausteine für die Darstellung von komplexeren Molekülen verwendet werden.

In dieser Arbeit wurden die Reaktionen koordinativ ungesättigter β -Diketiminato-Nickelkomplexe ($[\text{LNi}]$ -Komplexe) mit solchen kleinen Molekülen untersucht. Zunächst wurden die Mechanismen der N_2 -Aktivierung durch reduzierte $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ - und $[\text{L}^{\text{Me}_6}\text{Ni}^{\text{I}}]$ -Komplexfragmente miteinander verglichen. Im Zuge dieser Arbeiten konnte das Schlüsselintermediat, $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_x(\mu_3\text{-Br})_x\text{K}_x]$ ($x > 1$), identifiziert und strukturell charakterisiert werden. Des Weiteren wurden die Komplexe $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ bzw. $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, die Vorläufer für $[\text{LNi}^{\text{I}}]$ - und $[\text{LNi}^0]$ -Komplexfragmente darstellen, hinsichtlich ihres Potentials zur Aktivierung der reaktionsträgen, aber sehr effizienten Treibhausgase SF_6 und NF_3 getestet. Über Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen mit NF_3 war bis dahin noch nicht berichtet worden; zur Umsetzung von SF_6 existierten wenige Publikationen, in denen aber sehr viele mechanistische Fragen offengeblieben sind. Im Rahmen dieser Arbeit konnte sowohl SF_6 als auch NF_3 erfolgreich aktiviert werden, und in beiden Fällen wurden die Mechanismen der Reaktionen durch Kombination einer Vielzahl von *ex-* und *in-situ* Analysen beleuchtet. Im Falle der SF_6 -Aktivierung gelang es dabei, ein Nickel(I)-Intermediat zu isolieren. Ein Produkt beider Systeme war der Fluorido-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$, dessen Reaktionsverhalten ausführlich studiert wurde. Doch nicht nur $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{m}}]^{\text{n}}$ -Komplexfragmente ($m = 0, \text{I}; n = -1, 0$) mit Nickelzentralatomen in niedrigen Oxidationsstufen erwiesen sich für die Aktivierung kleiner Moleküle geeignet, sondern auch kationische $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{D})]^+$ -Komplexe, die gezielt für diesen Zweck entwickelt wurden: Zu ihrer Synthese wurden anionische $[\text{X}]\text{-Liganden}$ in $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{monoanionischer Ligand, z. B. Cl}^-$) durch Umsetzung mit $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ gegen neutrale Donorliganden/-einheiten D (z. B. H_2O , Natriumchlorid) ausgetauscht. Solche Komplexe waren in der Lage, mit fluorierten Molekülen sowie mit O_2 zu reagieren. Im Zuge der entsprechenden Untersuchungen konnte erstmals das Produkt der Reaktion eines Nickel(II)-Komplexes mit Disauerstoff strukturell charakterisiert werden. Sogar mit N_2O erfolgte eine Umsetzung, was bemerkenswert ist, da es in der Literatur bislang kaum Berichte über reaktive $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{N}_2\text{O}$ -Systeme gibt. Auch die Reaktionen mit O_2 und N_2O wurden eingehend mechanistisch studiert.

Nach der erfolgreichen Umsetzung der Strategie, kationische $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ -Komplexfragmente zur Aktivierung von kleinen Molekülen einzusetzen, bieten sich eine Reihe von äußerst attraktiven Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten zu diesem Thema. Auch sind Folgeuntersuchungen zur Auslotung des Spektrums an Substraten, die umgesetzt werden können, naheliegend.

Abstract

Current research focuses on the activation of small molecules like greenhouse gases (e. g. the most efficient greenhouse gas sulphur hexafluoride), thermodynamically stable molecules like dinitrogen and kinetically stabilized molecules like dioxygen. Most of these small molecules are part of major geophysical and biogeochemical processes and therefore abundant in the atmosphere. Thus, it appears to be alluring to use them as cheap and readily available building blocks for the synthesis of value-added compounds.

This dissertation deals with the reaction of low-coordinate β -diketiminato nickel complexes [LNi] and such small molecules. Initially, the mechanisms of the dinitrogen activation by reduced $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ and $[\text{L}^{\text{Me}_6}\text{Ni}^{\text{I}}]$ complexes were studied. As a result, the key intermediate $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_x(\mu\text{-}\eta^3\text{-Br})_x\text{K}_x]$ ($x > 1$) was identified and structurally characterized. Subsequently, the nickel complexes $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ and $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, which represent sources for $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ - and $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]^-$ moieties, were applied to the activation of the inert, but very efficient greenhouse gases SF_6 and NF_3 . Prior to these investigations, no transition metal complex had been reported to react with NF_3 . Publications dealing with the conversion of SF_6 had been scarce, too, while at same time, the mechanisms involving its activation had been speculative. The mechanisms of the NF_3 and SF_6 activation reactions were deduced combining numerous *ex-situ* and *in-situ* analytical methods. In case of the SF_6 activation reaction, even an intermediate could be isolated. In both systems, the nickel fluoride complex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ was formed and its reaction behaviour was also studied in detail. Not only $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ - and $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]^-$ moieties proved to be reactive towards small molecules, but also cationic $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{D})]^+$ complexes, which were specifically developed for this purpose: They could be synthesized by exchanging the anionic [X] ligand in $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}]$ ($\text{X} = \text{e. g. Cl}^-$) with neutral donor ligands/units ($\text{D} = \text{e. g. H}_2\text{O}$, sodium chloride) through the reaction with $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$. The resulting $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{D})]^+$ complexes were capable of activating fluorinated molecules (e. g. PhF , NF_3) as well as O_2 . In course of these studies, the product of a reaction involving a nickel(II) complex and dioxygen, namely a metastable organoperoxide complex, was isolated and structurally characterized, which is unparalleled in the literature. Furthermore, $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{D})]^+$ also reacted with N_2O . This is remarkable because reports on the reaction of nickel(II) complexes and N_2O are rare. Finally, the mechanisms of both the O_2 and the N_2O activation were studied in detail.

After the successful application of the strategy of using cationic $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ complexes in the activation of small molecules, other unreactive small molecules might be transformed by the same method, too. This leads to numerous starting points for future research as the scope of potential substrates needs to be determined.

Inhaltsverzeichnis

1	EINFÜHRUNG	1
1.1	Der Treibhauseffekt	1
1.2	Treibhausgase	2
1.3	Die Aktivierung kleiner Moleküle	4
1.4	Aktivierung von Schwefel- und Stickstofffluoriden	6
1.4.1	Aktivierung von Schwefelhexafluorid	6
1.4.2	Aktivierung von Stickstofftrifluorid	9
2	KENNTNISSTAND	13
2.1	Die elektronischen und sterischen Eigenschaften von β-Diketiminato-Metallkomplexen	13
2.1.1	Aufbau und Koordinationsverhalten des β -Diketiminatoliganden	13
2.1.2	Die Redoxaktivität des β -Diketiminatoliganden in Metallkomplexen	14
2.1.3	Einfluss der sterischen Eigenschaften von β -Diketiminatoliganden auf die Aktivierung von kleinen Molekülen an Übergangsmetallkomplexen	16
2.2	β-Diketiminato-Nickelkomplexe	19
2.2.1	Synthese von β -Diketiminato-Nickelkomplexen	19
2.2.2	Die Aktivierung von kleinen Molekülen an reduzierten β -Diketiminato-Nickelkomplexen	22
2.2.2.1	Koordination von kleinen Molekülen an reduzierten Nickelkomplexen	22
2.2.2.2	Umsetzung von reduzierten Nickelkomplexen mit Oxidationsmitteln	23
2.2.2.3	Aktivierung von Diwasserstoff und Distickstoff an Lewis-sauren, reduzierten Nickelkomplexen	27
3	AUFGABENSTELLUNG	33
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	34
4.1	Synthese und Reaktivität von reduzierten β-Diketiminato-Nickelkomplexen	34
4.1.1	Darstellung von β -Diketiminato-Nickel(I)-Verbindungen	34
4.1.1.1	Optimierung literaturbekannter Synthesen von β -Diketiminato-Nickelkomplexen	34
4.1.1.2	Der Mechanismus der Distickstoff-Aktivierung im Zuge der Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatoliganden	37
4.1.1.3	Darstellung von Nickelkomplexen mit sterisch reduzierten β -Diketiminatoliganden	44

4.1.1.4	Die Reaktivität von Nickel(I)-Komplexen mit unterschiedlichen β -Diketiminatoliganden gegenüber schwach koordinierenden Molekülen	55
4.1.2	Die Aktivierung von Schwefelhexafluorid	59
4.1.2.1	<i>In-situ</i> NMR- und IR-Spektroskopische Analyse der SF ₆ -Aktivierung	59
4.1.2.2	Isolierung und Alternativsynthese der Produktkomplexe	65
4.1.2.3	Nickel(I)-Intermediate der SF ₆ -Aktivierung.....	75
4.1.2.4	Intermediate mit S–F-Bindungen	77
4.1.2.5	Die Reduktion von Phenylschwefelpentafluorid.....	83
4.1.2.6	Der Reaktionsmechanismus der SF ₆ -Aktivierung an 55	86
4.1.3	Reaktivität des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes 76	93
4.1.4	Aktivierung von NF ₃	98
4.1.4.1	Die Reaktion von 52 und 55 mit einem Überschuss NF ₃	98
4.1.4.2	<i>In-situ</i> ¹ H- und ¹⁹ F-NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von 55 mit NF ₃	100
4.1.4.3	Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Gasphase der Reaktion von 55 mit NF ₃	103
4.1.4.4	<i>In-situ</i> ESR-spektroskopische Analyse der Reaktion von 55 und NF ₃	106
4.1.4.5	¹ H- und ¹⁹ F-NMR-spektroskopische Analyse des Mechanismus der Reaktion von 52 mit NF ₃	109
4.1.4.6	Reaktion des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes 76 mit NF ₃	116
4.1.4.7	Aktivierung von <i>N,N</i> -Difluortriphenylmethylamin als Modellsystem für die NF ₃ -Aktivierung durch 52 und 55	122
4.1.4.8	<i>In-situ</i> ESR-spektroskopische Analyse der Reaktion von 52 mit NF ₃	125
4.1.4.9	Mechanismus der NF ₃ -Aktivierung an 52 und 55	128
4.2	Synthese und Reaktivität von Lewis-sauren β-Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen ...	132
4.2.1	Steigerung der Lewis-Azidität von β -Diketiminato-Nickelkomplexen.....	132
4.2.2	Synthese von Lewis-sauren β -Diketiminato-Nickelkomplexen mit Sauerstoffdonatoren.....	133
4.2.3	Synthese von Lewis-sauren β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen in Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren.....	141
4.2.4	Aktivierung von kleinen fluorhaltigen Molekülen an 99 und 104	154
4.2.5	Aktivierung von Disauerstoff	155
4.2.6	Aktivierung von N ₂ O.....	164
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	179
6	EXPERIMENTELLER TEIL/TECHNIKEN	191
6.1	Arbeitstechniken	191
6.1.1	Allgemeines	191
6.1.2	Trocknung der Lösemittel	192
6.2	Analytische Methoden	193

6.2.1	Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR).....	193
6.2.2	Infrarotspektroskopie.....	194
6.2.2.1	Infrarotspektroskopie von Feststoffen (FTIR).....	194
6.2.2.2	Infrarotspektroskopie der Gasphase (FTIR).....	194
6.2.3	Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR).....	195
6.2.3.1	ESR-Spektrometer.....	195
6.2.3.2	ESR-Analyse von Feststoffen.....	195
6.2.3.3	ESR-Analyse von gefrorenen Lösungen.....	195
6.2.3.4	Bestimmung der Spinausbeute der Reaktionen von 52 und 55 mit NF_3	196
6.2.3.5	Verarbeitung und Simulation von ESR-Spektren.....	197
6.2.4	Absorptionsspektroskopie (UV/Vis).....	197
6.2.5	Elementaranalyse (EA).....	198
6.2.6	Cyclovoltammetrie (CV).....	198
6.2.7	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	198
6.2.8	Strukturanalysen an Einkristallen durch Röntgenstrahlbeugung.....	199
6.3	Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien	200
6.3.1	Kommerziell erworbene Reagenzien.....	200
6.3.2	Synthesen literaturbekannter Ausgangsverbindungen	200
6.3.3	Variation von Synthesen literaturbekannter Ausgangsverbindungen	200
6.3.3.1	Synthese von KC_8	200
6.3.3.2	Synthese von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (20).....	201
6.3.3.3	Synthese von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (52).....	202
6.3.3.4	Synthese von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55).....	203
6.3.3.5	Synthese von $[\text{L}^{\text{Me6}}\text{Li}(\text{THF})]$	203
6.4	Synthesen.....	204
6.4.1	Synthese von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_x(\mu_3\text{-Br})_x\text{K}_x]$ (56).....	204
6.4.2	Reaktion von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_x(\mu_3\text{-Br})_x\text{K}_x]$ (56) mit Distickstoff.....	205
6.4.3	Synthese von $[\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (66).....	205
6.4.4	Synthese von $[(\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (67).....	206
6.4.5	Synthese von $[\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (68).....	207
6.4.6	Synthese von $[(\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (69).....	208
6.4.7	Synthese von $[(\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{I}})_2]$ (70).....	209
6.4.8	Reaktion von $[(\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (69) mit KC_8 in An- und Abwesenheit von Distickstoff.....	210
6.4.9	Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) mit einem Überschuss SF_6 in einem Glasgefäß.....	210
6.4.10	Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) mit SF_6	211
6.4.10.1	NMR-spektroskopische Verfolgung.....	211
6.4.10.2	IR-spektroskopische Verfolgung.....	213
6.4.10.3	ESR-spektroskopische Verfolgung.....	213

6.4.11	Isolierung von $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) nach der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6	213
6.4.12	Isolierung von $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-S)]$ (75) nach der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6	214
6.4.13	Isolierung von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) nach der Reaktion von $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) mit SF_6	215
6.4.14	Nachweis von Kaliumfluorid als Produkt der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6	216
6.4.15	^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der flüchtigen Bestandteile der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6	216
6.4.16	Die Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6 in Gegenwart von 18-Krone-6.....	217
6.4.16.1	Die Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) und 18-Krone-6.....	217
6.4.16.2	Die Reaktion mit SF_6	217
6.4.17	SF_6 -freie Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76).....	218
6.4.17.1	Unter Verwendung von Phenylschwefelpentafluorid SF_5Ph	218
6.4.17.2	Unter Verwendung von Tetramethylammoniumfluorid.....	218
6.4.18	Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_5Ph	219
6.4.18.1	1H -NMR-spektroskopische Verfolgung.....	219
6.4.18.2	ESR-spektroskopische Verfolgung.....	220
6.4.19	Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}SSiMe_3]$ (78).....	220
6.4.20	Synthesversuche zur Darstellung von $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-S)]$ (75).....	221
6.4.20.1	Umsetzung von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) mit Lithiumsulfid in Gegenwart von Triethylboran.....	221
6.4.20.2	Umsetzung von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit einem Überschuss Hexamethyldisulathian.....	222
6.4.20.3	Umsetzung von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit $[L^{tBu}Ni^{II}SSiMe_3]$ (78).....	222
6.4.20.4	Umsetzung von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit Schwefeldichlorid.....	222
6.4.21	Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18).....	223
6.4.21.1	Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit Chlortrimethylsilan.....	223
6.4.21.2	Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit Triethylsilan.....	223
6.4.21.3	Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20).....	224
6.4.22	Synthese von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55).....	224
6.4.22.1	Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) in <i>n</i> -Hexan.....	224
6.4.22.2	Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) in Benzol.....	224
6.4.22.3	Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18) in <i>n</i> -Hexan.....	225
6.4.23	Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (88).....	225
6.4.24	Synthese von $[L^{tBu}Ni(N_3)]$ (94).....	226
6.4.25	ESR- und NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit Triethylsilan in THF.....	227
6.4.26	NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_5Ph bei anschließender Zugabe von Triethylsilan.....	227
6.4.27	Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit NF_3	228

6.4.28	Reaktion von $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) mit NF_3	229
6.4.29	Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit NF_3	229
6.4.29.1	NMR-spektroskopische Verfolgung.....	229
6.4.29.2	IR-spektroskopische Verfolgung.....	231
6.4.29.3	ESR-spektroskopische Verfolgung.....	231
6.4.30	Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) mit NF_3	232
6.4.30.1	NMR-spektroskopische Verfolgung.....	232
6.4.30.2	ESR-spektroskopische Verfolgung.....	234
6.4.31	Thermische Zersetzung von $[L^{tBu}Ni(N_3)]$ (94).....	235
6.4.32	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) mit NF_3	235
6.4.32.1	Isolierung des Reaktionsproduktes.....	235
6.4.32.2	NMR-Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit NF_3	236
6.4.33	NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (88) mit NF_3	236
6.4.34	NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit NF_2Trt	237
6.4.35	Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})(aq)][B(Ar^F)_4]$ (97).....	239
6.4.36	Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99).....	240
6.4.37	Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-Cl)_2Na][B(Ar^F)_4]$ (103).....	241
6.4.38	Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (104).....	242
6.4.39	Bildung von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18) bei der Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (104) mit THF.....	243
6.4.40	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) mit $Na[B(Ar^F)_4]$	244
6.4.40.1	Darstellung eines Gemisches aus $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (X = Br, Br: 102 ; X = Br, Cl: 106 ; X = Cl, Cl: 104).....	244
6.4.40.2	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (X = Br, Br: 102 ; X = Br, Cl: 106 ; X = Cl, Cl: 104) mit 1.5 Äquivalenten THF unter Bildung von $[L^{tBu}Ni^{II}X]$ (X = Cl: 18 , X = Br: 20) und $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99).....	245
6.4.41	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (X = Br, Br: 102 ; X = Br, Cl: 106 ; X = Cl, Cl: 104) bzw. $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99) mit fluorierten Molekülen.....	246
6.4.42	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (104) mit O_2	246
6.4.42.1	Reaktion bei Raumtemperatur.....	246
6.4.42.2	UV/Vis-spektroskopische Verfolgung.....	247
6.4.42.3	ESR-spektroskopische Analyse der Intermediate.....	248
6.4.42.4	Isolierung von $\{[L^{tBuO}Ni^{II}Cl[Na(OEt_2)]]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (108) und $\{[L^{tBuO}Ni^{II}Cl[Na(OEt_2)]]_x[B(Ar^F)_4]_x$ (109 , x > 1).....	248
6.4.43	Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (104) mit N_2O	249
6.4.43.1	UV/Vis-spektroskopische Verfolgung.....	249
6.4.43.2	ESR-spektroskopische Analyse der Intermediate.....	251

7	LITERATURVERZEICHNIS	252
8	ANHANG	268
8.1	Abkürzungsverzeichnis	268
8.2	NMR-Spektren	272
8.2.1	^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[(\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (67)	272
8.2.2	^1H -NMR-Spektrum 10 Minuten nach Zugabe von vier Äquivalenten NF_3 zu 52	272
8.2.3	^{19}F -NMR-Spektrum 14 Stunden nach Zugabe von vier Äquivalenten NF_3 zu 52	273
8.2.4	^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum von 94	273
8.2.5	^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von 76 mit NF_3 nach fünf Tagen	274
8.2.6	^{19}F - NMR-Spektrum der Reaktion von 76 mit NF_3 nach fünf Tagen	274
8.2.7	^1H -NMR-Spektroskopischer Verlauf der Reaktion von 55 mit <i>N,N</i> -Difluortriphenylmethylamin	275
8.2.8	^1H -NMR-Spektrum nach Reaktion einer Mischung von 102 , 106 und 104 mit 3 Äquivalenten THF	276
8.2.9	^1H -NMR-Spektrum nach Reaktion von 104 mit 100 Äquivalenten THF	276
8.2.10	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Reaktion von Triphenylphosphan und dem Rohprodukt der Reaktion von 104 mit Disauerstoff	277
8.3	ESR-Spektren	278
8.3.1	ESR-Spektrum der Reaktion von 76 mit Triethylsilan in THF-d_8	278
8.3.2	ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF_3 nach 5 Sekunden	278
8.3.3	ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF_3 nach 10 Minuten	279
8.3.4	ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF_3 nach 4 Stunden	280
8.3.5	ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 52 mit NF_3 nach 5 Sekunden	280
8.3.6	Differenz-ESR-Spektrum der Reaktion von 52 mit NF_3 nach fünf Sekunden bei 90%igem Eduktanteil	281
8.4	EDX-Spektren	282
8.5	Kristallografische Daten	283
8.6	Danksagung	288
8.7	Publikationen und Konferenzbeiträge	290
8.8	Lebenslauf	291
8.9	Selbstständigkeitserklärung	292

1 Einführung

1.1 Der Treibhauseffekt

Der Treibhauseffekt ist für das Leben auf der Erde unabdingbar. Durch diesen wird die durch die Sonne emittierte Strahlung verstärkt absorbiert und die Erde infolgedessen stärker erwärmt, als es ohne den Treibhauseffekt der Fall wäre. Treibhausgase absorbieren Sonnenstrahlung relativ kurzer Wellenlänge (sichtbares Licht), wärmen sich auf und emittieren Strahlung in Form von langwelligerem Licht (Infrarotstrahlung). Da die Erdatmosphäre durchlässig für kurzwelliges, kaum aber für langwelliges Licht ist, wird die von den Treibhausgasen emittierte Infrarotstrahlung nicht in den Weltraum reemittiert. Diese wird stattdessen von der Erdoberfläche absorbiert, was zu einer vergrößerten Strahlungsaufnahme und folglich zu einer Erwärmung führt. Weiterhin führt die thermische Gegenstrahlung zu einer verstärkten Strahlungsaufnahme durch die Erdoberfläche. Die thermische Abstrahlung der Erdoberfläche wird u.a. durch die Treibhausgase der Atmosphäre absorbiert und zu dieser zurück emittiert (siehe Abbildung 1.1). ROEDEL et. al zeigten, dass die globale Durchschnittstemperatur statt der aktuell beobachteten 15 °C ohne natürlichen Treibhauseffekt bei lediglich –15 bis –18 °C läge.^[1]

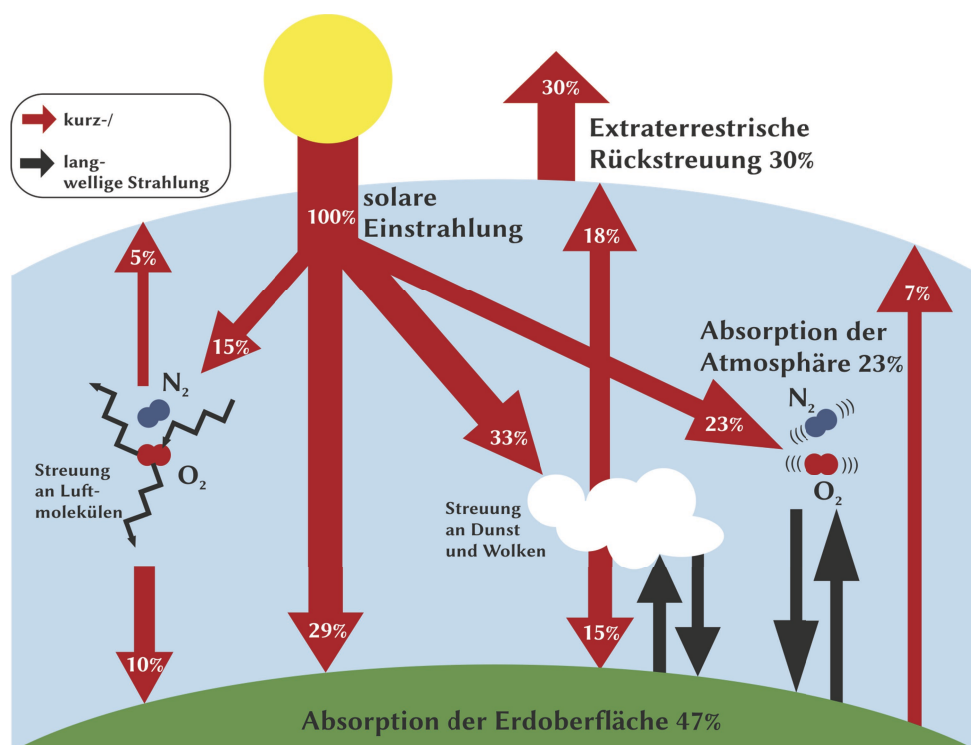


Abbildung 1.1 Schematische Darstellung über den Verbleib der solaren Einstrahlung nach Passieren der Erdatmosphäre. Solare Strahlung wird an Luftmolekülen, dem von Dunst und Wolken gestreut, von der Atmosphäre oder von der Erdoberfläche absorbiert. Dabei wird jeweils ein Teil reflektiert und zurückgestreut. Der absorbierte Strahlungsanteil wird in mehrheitlich infrarote Strahlung umgewandelt, die die Erdatmosphäre nicht mehr passieren kann.^[1]

Der anthropogene Treibhauseffekt bewirkt eine Steigerung der Strahlungsaufnahme, die auf eine Erhöhung der Treibhausgaskonzentration in der Atmosphäre zurückzuführen ist. Dies führt zu einer erhöhten Gesamtenergieaufnahme der Erde und infolgedessen zu einer anthropologisch verursachten Erderwärmung.^[2] Dass die in den letzten Jahrzehnten beobachtete Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur Resultat des anthropogenen Treibhauseffektes ist, wird von der Mehrzahl der Klimaforscher bestätigt.^[1-6] Gegenteilige Berichte, welche die Erwärmung auf natürliche Ursachen, wie die schwankende solare Strahlungsintensität zurückführen, werden weitestgehend ignoriert oder scharf kritisiert.^[7] Der IPCC^a warnt in seinen Sachstandsberichten regelmäßig vor den durch die unkontrollierte und ungebremste Emission von Treibhausgasen in die Atmosphäre verursachten Folgen des Klimawandels.^[2,5] So kann die Erhöhung der globalen Durchschnittstemperatur Auswirkungen auf globale geophysikalische Prozesse (z. B. Meeresströmungen) haben, welche unvorhersehbare Umweltveränderungen nach sich ziehen könnten.^[2-6]

1.2 Treibhausgase

Bei Treibhausgasen handelt es sich um flüchtige Verbindungen, die anthropogenen und/oder natürlichen Ursprungs sein können und in der Atmosphäre am Treibhauseffekt beteiligt sind (siehe Abschnitt 1.1).^[1] Der anthropogene Eintrag von beispielsweise Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre, welcher durch die Verbrennung von fossilen Energieträgern oder die Veränderung der Bodennutzung (z. B. Rodung) verursacht wird, ist enorm.^[1] Zwar ist die CO₂-Emission natürlicher Quellen derzeit etwa zehnmal größer; die natürliche CO₂-Aufnahme ist aber genauso groß.^[1,2] Entsprechend wird die anthropogene CO₂-Emission allein für die beobachtete Steigerung der atmosphärischen CO₂-Konzentration verantwortlich gemacht.^[1,2] Andere Treibhausgase, allgemein als atmosphärische Spurengase bezeichnet, haben ebenfalls einen beträchtlichen Anteil am beobachteten anthropogenen Treibhauseffekt (siehe Tabelle 1.1).^[8] Die Klimawirksamkeit dieser Moleküle ist jedoch sehr unterschiedlich; sie hängt von der atmosphärischen Verweildauer und der atmosphärischen Konzentration des jeweiligen Gases ab.^[9] Die relevantesten Treibhausgase zeichnen sich entweder durch eine hohe Konzentration (CO₂) oder durch eine lange atmosphärische Verweildauer (Schwefelhexafluorid, Stickstofftrifluorid) aus.^[9-12] Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoffe hingegen sind zwar im bedeutenden Maß klimawirksam, haben jedoch durch ihre vergleichsweise hohe Reaktionsfreudigkeit in der Atmosphäre eine kürzere Verweildauer als chemisch indifferentere Moleküle. In der Atmosphäre werden Kohlenstoffmonoxid und niedere Kohlenwasserstoffe hauptsächlich durch Hydroxyl-, aber auch Nitratriadikale oxidiert, während vergleichbare Reaktionen mit Schwefelhexafluorid oder Stickstofftrifluorid nicht beobachtet werden oder nur

^a Intergovernmental Panel on Climate Change, engl. für „Zwischenstaatlicher Ausschuss über Klimaveränderungen“, oftmals als Weltklimarat bezeichnet.

Tabelle 1.1: Übersicht ausgewählter anthropogen emittierter Treibhausgase, ihrer durchschnittlichen globalen Konzentrationsänderung, ihres Treibhauspotentials bezogen auf eine atmosphärische Verweildauer von 100 Jahren und ihrer Konzentration als CO₂-Äquivalent. Nicht bestimmbar (n. b.) sind die globalen Konzentrationen von CO und NO_x, da deren Vorkommen durch rasche atmosphärische Oxidationsreaktionen starken regionalen Schwankungen unterliegen.

Treibhausgas	Veränderung des Anteils in der Atmosphäre 2005-2011	Treibhauspotential bezogen auf 100 Jahre Verweildauer	Konzentration als CO ₂ -Äquivalent (2011)
CO ₂	+11,67 ppm (+3%) ^[9]	1	391 ppm ^[9]
CO	n. b. ^[16]	1,9 ^[15]	n. b. ^[16]
CH ₄	+28,9 ppb (+1,6%) ^[9]	25 ^[10]	45,1 ppm ^[9]
N ₂ O	+4,7 ppb (+1,5%) ^[9]	298 ^[15]	96,5 ppm ^[9]
NO _x (x>0,5)	n. b. ^[16]	negativ oder bis zu 29 ^[15]	n. b. ^[16]
SF ₆	+1,65 ppt (+22,7%) ^[9]	22800 ^[10]	166 ppb ^[9]
SF ₅ CF ₃	0 ^[14]	17700 ^[10]	2,8 ppb ^[14]
NF ₃	+0,5 ppt (+120%) ^[11,17]	17200 ^[10]	15,5 ppb ^[9]
CF ₃ H	+5,0 ppt (+21,7%) ^[9]	14800 ^[10]	355,2 ppb ^[9]
CF ₄	+4,0 ppt (+5,1%) ^[9]	7390 ^[10]	583,8 ppb ^[9]
CF ₃ CFH ₂	+28,2 ppt (+45,2%) ^[9]	1430 ^[10]	89,7 ppb ^[9]

sehr langsam verlaufen.^[1,12,13] Letzteren wird deshalb eine mittlere atmosphärische Verweildauer von mehreren tausend Jahren zugeschrieben. Viele dieser besonders langlebigen Treibhausgase haben keinerlei natürliche Quellen – ihr Vorkommen ist allein anthropogenen Ursprungs. Im Falle von SF₅CF₃ und NF₃ liegt nahezu die gesamte Menge jemals emittierten Gases heute akkumuliert in der Atmosphäre vor. Für die Emission von SF₅CF₃ ist sogar nur eine einzige Firma (3M) verantwortlich.^[14]

Anthropogen emittierte Treibhausgase lassen sich in zwei Kategorien einteilen: (1) in der Natur vorkommende Gase, die aber auch beispielsweise bei der Produktion von Nahrungsmitteln (N₂O, CH₄) und Baumaterial (CO₂) oder bei Verbrennungsprozessen (CO₂, NO_x, N₂O) als Nebenprodukte entstehen und (2) (teil-)fluorierte Treibhausgase (FT-Gase), die als Kühlmittel (CF₃CFH₂, CF₃H, CF₄), Schutzgas (SF₆, CF₃H) oder bei der Herstellung von Siliziumleiterplatten für Computerbauteile (SF₆, NF₃, CF₃H, CF₄) benötigt und eigens dafür hergestellt werden. Bei den FT-Gasen ist oftmals eine Aufreinigung bereits genutzten Gases im Vergleich zur Neubeschaffung kostspielig.^[15] Denkbare Alternativen – wie die chemische Umwandlung in weniger klimabedenkliche Stoffe – sind zudem kaum erforscht. Überdies mangelt es an geeigneten Verfahren, diese chemisch indifferenten Gase zu höherwertigen Produkten umzusetzen. Dass FT-Gase hervorragende Synthesebausteine für ganze Klassen neuartiger organischer Moleküle darstellen könnten, kann leicht am effizientesten Treibhausgas, SF₆, veranschaulicht werden: Moleküle mit SF₅-Gruppen finden große Beachtung in der organischen

Chemie.^[16] Im Vergleich mit CF_3 -Gruppen besitzt die SF_5 -Gruppe beispielsweise eine höhere Elektronegativität bei gleichzeitig höherer Lipophilie.^[17] Die Einführung von SF_5 -Gruppen in organische Moleküle ist allerdings sehr aufwändig und nur durch Verwendung extrem toxischer Gase möglich, weshalb wenige Moleküle mit SF_5 -Gruppen bekannt sind.^[16,18,19] Im SF_6 -Molekül sind aber bereits fünf der nötigen sechs Bindungen von SF_5 -Gruppen enthalten. Gelänge es also, SF_6 zu funktionalisieren, könnte dies einen attraktiven Anreiz darstellen, dieses Gas nicht in die Atmosphäre zu entlassen.

1.3 Die Aktivierung kleiner Moleküle

Kleine Moleküle, wie beispielsweise die Treibhausgase Kohlenstoffdioxid und Methan, aber auch Distickstoff und Disauerstoff stehen im besonderen Fokus der chemischen Forschung.^[20] Sie sind durch ihr Vorkommen in der Atmosphäre ubiquitär vorhanden und Teil global bedeutsamer geologischer und biologischer Prozesse. Für die industrielle Anwendung sind kleine Moleküle auch deshalb besonders interessant, weil sie sowohl als Energiequelle (z. B. O_2 in exothermen Verbrennungsprozessen bzw. Oxidationen) als auch als Synthone zum Aufbau von komplexeren Molekülen genutzt werden können (z. B. CO_2 zum Aufbau von Polymeren).^[21,22,23] Kleine Moleküle zeichnen sich durch eine hohe thermodynamische Stabilität und/oder eine hohe kinetische Stabilität aus. Beispielsweise ist im Falle von Disauerstoff dessen thermodynamische Stabilität gegenüber Kohlenwasserstoffen (z. B. der Biosphäre) nicht besonders hoch. Disauerstoff ist jedoch kinetisch stabilisiert. Für den Übergang vom Triplett-Sauerstoff zum reaktiven Singulett-Sauerstoff ist die Überwindung einer Aktivierungsbarriere erforderlich.^[21,22] Entsprechend können an Luft Oxidationsreaktion mit O_2 erst nach thermischer (z. B. Zündung) oder photochemischer Aktivierung (z. B. das Vergilben von Papier an der Luft in Gegenwart von Sonnenlicht) ablaufen.

Um die Aktivierungsenergie von kleinen Molekülen zu senken, werden sowohl in großindustriellen Verfahren als auch in biologischen Systemen Katalysatoren verwendet. Das Funktionsprinzip des Katalysators ist dabei gleich (siehe Abbildung 1.2): Durch Anbindung eines kleinen Moleküls an einen Katalysator entstehen im Vergleich zum freien Molekül reaktivere Spezies. Durch Wechselwirkung energetisch und geometrisch ähnlicher Orbitale ändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften des gebundenen Moleküls. Solche Änderungen der Elektronendichteverteilung im gebundenen Molekül können eine gesteigerte Reaktivität zur Folge haben.^[24] Enzymatisch katalysierte Prozesse sind bereits unter physiologischen Bedingungen äußerst effizient, wofür der auf die jeweiligen Organismen wirkende evolutionäre Selektionsdruck verantwortlich gemacht wird.^[25] Für die Entwicklung neuartiger Katalysatoren und für die Optimierung bestehender Prozesse zur Aktivierung kleiner Moleküle kann die Erforschung von biologischen Systemen äußerst nützlich sein. Entsprechend hat sich in den letzten Jahrzehnten die bioanorganische Chemie als ein wichtiger

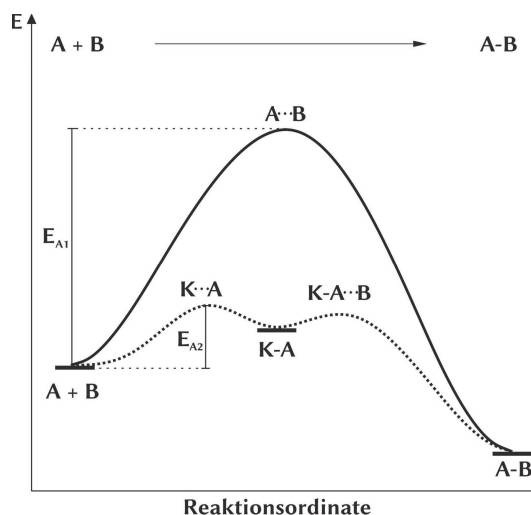


Abbildung 1.2 Wirkprinzip eines Katalysators. Die fiktive Reaktion einer A–B-Bindungsknüpfung verläuft nach Überwindung einer Aktivierungsenergie E_{A1} ab. In Gegenwart eines Katalysators K muss lediglich die Aktivierungsenergie E_{A2} aufgebracht werden.

interdisziplinärer Forschungsbereich etabliert, in dem z. T. mithilfe von bioinspirierten Modellverbindungen ein tieferes Verständnis biologischer Systeme gearbeitet wird. Doch nicht alle kleinen Moleküle können im Zuge von enzymatischen Prozessen aktiviert werden. Die in Abschnitt 1.2 besprochenen FT-Gase enthalten kovalente Bindungen zu Fluoratomen. Quellen solcher Moleküle sind in der Natur äußerst selten, wofür es zwei entscheidende Gründe gibt:^{b[26]} Einerseits ist die Bioverfügbarkeit von Fluoridionen gering,^[27,28] andererseits würde die Oxidation von verfügbaren Fluoridionen – wie sie für die Biosynthese von biologischen elektrophilen oder radikalischen Fluorierungsmitteln notwendig wäre – ein großes Maß an Energie erfordern.^[28–30] Wohl deshalb ist bisher nur ein Enzym bekannt, das überhaupt die biologische Synthese von Molekülen mit C–F-Bindungen katalysiert, die 5'-Fluoro-5'-Deoxyadenosinsynthase.^[29,31] Die Ergebnisse von Studien an diesem Enzym belegen, dass es eine nukleophile Fluorierung über einen S_N2 -Mechanismus vermittelt.^[32] Während (teil-)fluorierte Verbindungen für biologische Prozesse weitestgehend bedeutungslos sind, entstehen sie womöglich in Spuren bei tektonischen Prozessen. Dies wird in der Literatur allerdings kontrovers diskutiert.^[9,33]

Die Emission von FT-Gasen in die Atmosphäre wächst exponentiell. Die Anreicherung dieser Gase führt zu einem verstärkten anthropogenen Treibhauseffekt. In der Natur existieren keine effizienten natürlichen Abbaumechanismen, weshalb die Erforschung von Aktivierungsmöglichkeiten für solche Moleküle äußerst spannend erscheint. Einerseits, um prinzipielle Möglichkeiten für ihre Aktivierung auszuloten, andererseits um langfristig Wege für ihre Umwandlung in werthafte Moleküle zu entwickeln.

^b Zwar ist Fluor auf der Erde weit verbreitet, doch es kommt fast ausschließlich ionisch gebunden vor.

1.4 Aktivierung von Schwefel- und Stickstofffluoriden

1.4.1 Aktivierung von Schwefelhexafluorid

Schwefelhexafluorid ist in der Literatur ein Standardbeispiel für ein reaktionsträges Molekül. Gleichzeitig ist es das effizienteste Treibhausgas, das in relevanten Mengen in die Atmosphäre emittiert wird (siehe Abschnitt 1.2).^[2,3,16,34] Aufgrund seiner chemischen Inertheit, aber auch wegen seiner elektrischen Isolatoreigenschaften wird SF₆ im industriellen Maßstab als Lösch- und Schutzgas (z. B. beim Gießen von flüssigem Magnesium) sowie als Dielektrikum in Hochspannungsschutzschaltern benutzt. Zunehmende industrielle Verwendung findet Schwefelhexafluorid neben Stickstofftrifluorid auch in plasmaunterstützten Ätzverfahren, welche v. a. bei der Herstellung von Mikrosystemen in der Elektrotechnik angewandt werden. So wird etwa beim DRIE-Verfahren^c aus einem SF₆/Edelgas-Gemisch ein energiereiches Hochfrequenzplasma erzeugt, um mikrometergroße Strukturen in Siliziumoberflächen zu ätzen.^[35,36] Solche mit Mikrostrukturen versehenen Leiterplatten werden vor allem für Computerbauteile und Fernsehapparate benötigt.

Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich bei SF₆ um ein instabiles Molekül: In einer chemischen Reaktion mit Wasser sollte es leicht zu Schwefel- und Flusssäure hydrolysieren. Das SF₆-Molekül weist jedoch eine außerordentlich große kinetische Stabilität auf.^[16,34] In der Literatur wird dies zumeist mit der Abschirmung des hochoxidierten Schwefelatoms durch die oktaedrisch um das Zentralatom angeordneten Fluoratome begründet.^[37,38] In einem Gedankenexperiment lässt sich diese hohe Abschirmung leicht erklären: Da Schwefel ein Element der dritten Periode ist, besitzt es einen im Vergleich zu Elementen der zweiten Periode sehr viel größeren Atomradius,^[39] was dazu führt, dass die Abschirmung in einem (S⁰)(F⁰)₆-Molekül sehr gering und Schwefelhexafluorid sehr reaktiv wäre ($r_A(\text{O}) = 0.66 \text{ \AA}$, $r_A(\text{S}) = 1.04 \text{ \AA}$).^[38] Da allerdings das Schwefelatom im (S^{+VI})(F^{-I})₆-Molekül oxidiert vorliegt, muss dessen *Ionenradius* berücksichtigt werden. Der Ionenradius von sechsfach oxidierten Schwefelionen ist äußerst gering (0.29 Å) und vergleichbar mit Radien oxidierter Elemente der zweiten Periode wie z. B. C⁴⁺ (0.15 Å).^[38,39] Die – z.B. im Vergleich mit CF₄ – vorhandene Differenz des Ionenradius wird durch Hypervalenz und die daraus folgende oktaedrische Anordnung der Fluoridionen kompensiert. So ist das Schwefelion in (S^{+VI})(F^{-I})₆ äußerst stark abgeschirmt, was den direkten nukleophilen Angriff am Schwefel verhindert, und S_N2-Reaktionen nur nach Überwindung hoher Aktivierungsbarrieren ermöglicht.^[37] Sterische Gründe allein können allerdings nicht erklären, warum Schwefelhexafluorid auch in S_N1-Reaktionen inert ist und selbst mit starken Lewis-Säuren keine Fluorid-Abstraktionsreaktionen eingeht. SEPPELT macht hierfür die Bindungssituation im SF₆-Molekül verantwortlich, das laut HARCOURT et al. zwei 2p-3sp- und zwei 4-Elektronen-3-Zentren-

^c DRIE - **D**eep **R**eactive **I**on Etching, englisch für Reaktives Ionentiefenätzen

Bindungen beinhaltet.^[37,40] Der elektrophile Angriff wird durch den Mangel an nichtbindenden und elektronisch günstig liegenden, bindenden Orbitalen am Schwefelatom erschwert.

Während die physikalische Aktivierung von SF₆ ein etabliertes industrielles Verfahren ist (z. B. beim DRIE-Verfahren), sind in der Literatur Studien zu seiner chemischen Aktivierung selten. Es zeigte sich, dass SF₆ sogar gegenüber geschmolzenen Alkalihydroxiden inert ist und keine Reaktion mit Sauerstoff in einer elektrischen Entladung eingeht.^[34] Seine Stabilität gegenüber Alkalimetallen wird in der Literatur kontrovers dargestellt: Von MOISSAN und LEBEAU wurde im Jahr 1900 berichtet, dass eine Reaktion von SF₆ und Natrium erst an dessen Siedepunkt eintritt, was noch heute in der Literatur eine weit verbreitete Meinung ist.^[34,41] In späteren Arbeiten von COWEN et al. und DEMITRAS et al. wurde jedoch von einer Reaktion von SF₆ mit flüssigem Natrium bereits bei 200 °C bzw. in flüssigem Ammoniak sogar bei -60 °C berichtet.^[42,43] Die erstmalige, alkalimetallunabhängige Aktivierung von SF₆ erfolgte 1962 durch CASE und NYMAN mithilfe von Lewis-saurem Aluminiumtrichlorid: In einem geschlossenen Glasgefäß wurde ein SF₆/AlCl₃-Gemisch 24 Stunden lang auf 200 °C erhitzt, und danach konnten Aluminiumtrifluorid, verschiedene Schwefelchloride und Chlorgas in einer 15%igen Ausbeute nachgewiesen werden; Bortrichlorid ging unter den gleichen Bedingungen keine Reaktion ein.^[44] HAGEN und Mitarbeiter untersuchten in mehreren Studien die Reaktion von SF₆ mit Nukleophilen wie Phosphortrifluorid und Wasser sowie mit Metallen, Metalloxiden oder Kohlenstoffsulfiden bei Bedingungen von bis zu 4000 atm und bis zu 580 °C.^[45] Bei Verwendung von Elektrophilen gelang die SF₆-Aktivierung – im Vergleich zur Verwendung von Nukleophilen – unter milderen Reaktionsbedingungen: So postulierten BATT und CRUICKSHANK, dass bei einer Pyrolyse-Reaktion entstehende Methylradikale mit SF₆ eine Reaktion unter Bildung von Methylfluorid eingehen.^[46] WEIDENBRUCH et al. zeigten, dass sterisch überfrachtete Disilane bei 400 °C mit SF₆ unter Fluoridabstraktion reagieren.^[47] Die Radiolyse von SF₆ wurde von mehreren Gruppen beleuchtet und dabei das SF₆⁻-Anion als reaktives Produkt einer Einelektronenübertragung angenommen.^[48] Bei Raumtemperatur wird SF₆ durch Lithiumaluminiumhydrid innerhalb einer Woche in bis zu 30%iger Ausbeute zu Schwefelwasserstoff reduziert.^[49] In einer Patentschrift von RÖSCHENTHALER und Mitarbeitern wurde die Reaktion von SF₆ mit organischen Reduktionsmitteln [Q], die in der Lage sind, zweiwertige Kationen zu bilden, beleuchtet. Hierbei wurde die Bildung von Pentafluorosulfiten {[Q]²⁺[SF₅]⁻[F]⁻} nachgewiesen. Die gebildeten Pentafluorosulfite wurden ihrerseits als Quelle von Schwefeltetrafluorid zur Fluorierung von Alkoholen, Ketonen, Carbonsäuren und -estern verwendet.^[50] In einer weiteren Patentschrift beschreiben SHIGEYOSHI et al. die Reduktion von SF₆ mit Lithiumorganylen. In Folgereaktionen können die nicht näher benannten Produkte dieser Reaktionen ebenfalls zur Fluorierung organischer Moleküle eingesetzt werden.^[51] ERNST und Mitarbeitern gelang 2005 der erstmalige Nachweis einer Reaktion von SF₆ in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen: Sie beschreiben, dass niedervalente,

frühe Übergangsmetalloccene unter Fluoridabstraktion zu Mischungen verschiedener Fluorido-Übergangsmetall-Komplexe reagieren. Der Verbleib der Schwefelatomäquivalente blieb allerdings in diesen Reaktionen meist unklar; die Verwendung von *in-situ* freigesetztem Trimethylphosphan als Schwefel-Scavenger führte in einigen Fällen zur Bildung von Trimethylphosphansulfid.^[52] In Abbildung 1.3 sind die bekannten Aktivierungsmöglichkeiten für SF₆ zusammengefasst.

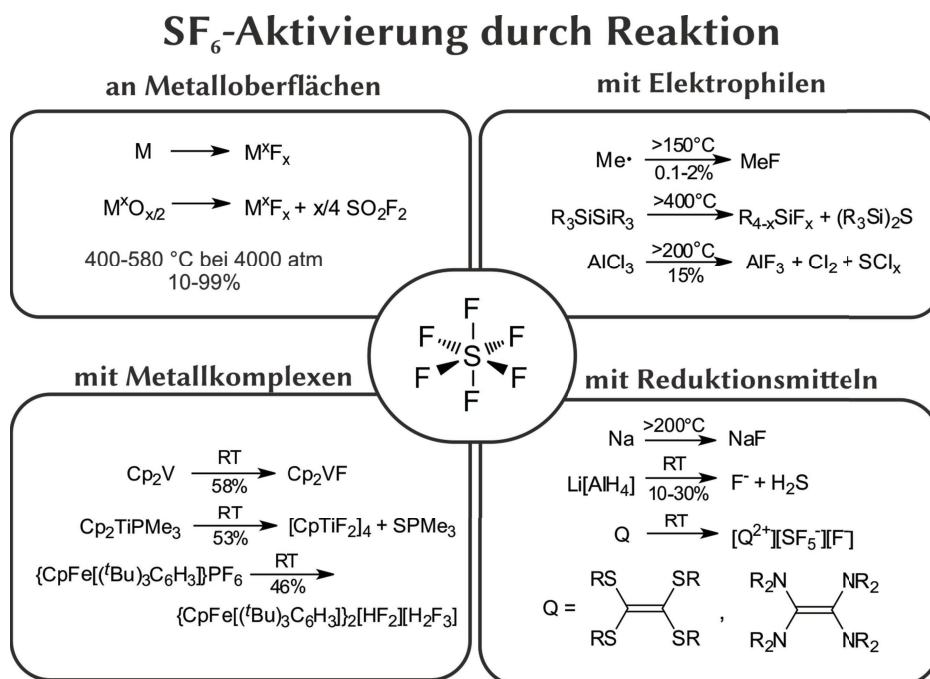


Abbildung 1.3 Übersicht der bisher in der Literatur beschriebenen chemischen Reaktionen von Schwefelhexafluorid. Falls Ausbeuten angegeben sind, beziehen sich diese stets auf den verwendeten Reaktanden, da SF₆ jeweils im Überschuss eingesetzt wurde. RT = Raumtemperatur.

Für die Umsetzung von Schwefelhexafluorid sind laut Literatur erhöhte Temperaturen und/oder hoher Druck sowie ein großer SF₆-Überschuss notwendig, wobei die Reaktionen mit Nukleophilen durch höhere Aktivierungsenergien charakterisiert werden als die Reaktionen mit Elektrophilen. Nur wenige der gebildeten Produkte – zumeist der fluoridierte Reaktand – wurden allerdings tatsächlich identifiziert, und die vollständigen Reaktionsgleichungen blieben ungewiss. Die den bisher veröffentlichten SF₆-Aktivierungsreaktionen zugrunde liegenden Mechanismen wurden bisher nicht erforscht. Zwischenstufen blieben bei all diesen Arbeiten ungeklärt oder sind nicht belegt.

1.4.2 Aktivierung von Stickstofftrifluorid

Bei Stickstofftrifluorid handelt es sich um ein reaktionsträges FT-Gas, das zu den effizientesten Treibhausgasen zählt, und dessen Emission durchschnittliche jährliche Steigerungsraten von über 11% aufweist.^[3,9,11,15,53,54] Die jährliche weltweite großindustrielle Produktion von mehreren Kilotonnen NF_3 ist vor allem auf dessen Anwendung in Plasma unterstützten Ätzverfahren zurückzuführen. Im Falle des Stickstofftrifluorids werden diese Ätzverfahren zur Herstellung von photovoltaischen Zellen, Halbleitern und Flachbildschirmen verwendet.^[11,15,36] NF_3 wird dabei – wie auch SF_6 – wegen seiner chemischen Indifferenz und geringen Toxizität anderen Gasen wie elementarem Fluor bevorzugt.^[11]

Stickstofftrifluorid ist isostrukturell zum trigonal pyramidalen Ammoniak. Elektronisch unterscheiden sich diese beiden Moleküle jedoch gravierend. Die Substitution der Wasserstoffatome durch die wesentlich elektronegativeren Fluoratome führt zu einer Umkehrung sowie Abschwächung des Dipolmomentes. Entsprechend ist NF_3 viel weniger basisch und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs ungewöhnlicherweise auf der positiven Seite des dipolaren Moleküls lokalisiert (siehe Abbildung 1.4).^[55] DFT-Rechnungen zum molekularen elektrostatischen Potential ergaben eine daraus resultierende, geringe Verfügbarkeit des Elektronenpaars am Stickstoffatom, die nur unwesentlich höher ist als jene

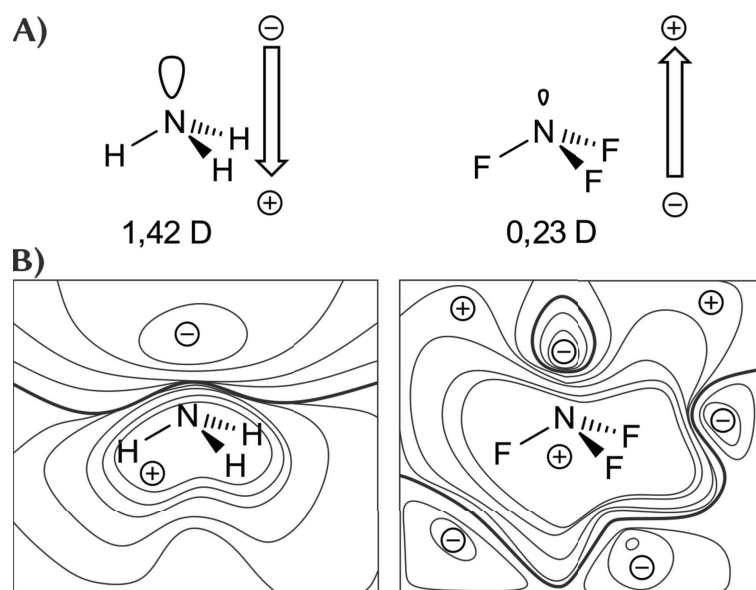


Abbildung 1.4 Vergleich der elektronischen Situation im Ammoniak- mit jener im Stickstofftrifluorid-Molekül. **A)** Das Dipolmoment kehrt sich durch Perfluorierung des Stickstoffatoms um und wird schwächer. **B)** Qualitative Auftragung des molekularen elektrostatischen Potentials von NH_3 (links) und NF_3 (rechts). Die breiteren Linien zeigen die Begrenzung zwischen positiven und negativen Bereichen. Bei NH_3 sind zwei gut differenzierte Bereiche erkennbar. Entsprechend ist das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom leicht zugänglich. Bei NF_3 ist die Zugänglichkeit des am N-Atom lokalisierten Elektronenpaars im Vergleich mit NH_3 stark vermindert, und es werden insgesamt zehn negative Regionen gefunden, davon neun für die freien Elektronenpaare der Fluoratome. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur ein Querschnitt des dreidimensionalen Modells gezeigt, wodurch nur vier der zehn Regionen mit signifikanter Elektronendichte dargestellt sind. Die Abbildung stellt eine modifizierte Variante der Abbildungen 1 und 2 der Publikation von BLANCO et al. dar.^[54]

der neun Elektronenpaare an den Fluoratomen.^[54] Entsprechend konnte NF_3 gegenüber Lewis-Säuren als bifunktionale Lewis-Base fungieren.^[54,56] Dabei war die Interaktion sowohl mit positiv geladenen Lewis-Säuren (mit H^+ ,^[57] Li^+ ,^[58] Me^+ ^[59] und NF_2^+ ^[60]) als auch mit neutralen Lewis-Säuren (borhaltige,^[56,61,62] aluminiumhaltige,^[63] HF ^[54,64] und andere^[54,65]) äußerst schwach und lag energetisch im Erwartungsbereich einer Physisorption an Oberflächen.^[54,56] Beispielsweise wurden mit der relativ starken Lewis-Säure PF_5 in experimentellen Untersuchungen keine Wechselwirkungen beobachtet.^[62]

Die Reaktivität von NF_3 wurde in einem Übersichtsartikel von KLAPÖTKE kürzlich beleuchtet.^[66] Nach der erstmaligen Synthese im Jahr 1928 wurden von RUFF und Mitarbeitern Reaktivitätsstudien durchgeführt.^[67,68] Demzufolge reagierte NF_3 mit den meisten Metallen und Metalloxiden erst oberhalb von 200 °C oder unter Rotglut; selbst für eine Reaktion mit Alkalimetallen war ein „gelindes“ Erwärmen notwendig.^[53,67] Für die Reaktion mit Wasser oder Wasserstoff wurde eine elektrische Entladung benötigt.^[68] Die Ergebnisse späterer Berechnungen zum Reaktionsvermögen von NF_3 legten nahe, dass es oberhalb von 250 °C in der Gasphase zu einer N-F-Bindungsdissoziation kam, die zur Bildung von NF_2 - und F-Radikalen führte. Die NF_2 -Radikale konnten Rekombinierungsreaktionen unter Bildung von Tetrafluorhydrazin eingehen und die Fluorradikale mit geeigneten Fluorophilen wie elementaren Metallen abgefangen werden.^[69,70,71] So wurde die erstmalige Synthese von N_2F_4 durch thermische Reaktion von NF_3 an Stahl-, Kupfer-, Arsen-, Antimon- und Bismutoberflächen durch KENNEDY et al. realisiert und im Falle des Kupfers als Begleitprodukt Kupferfluorid nachgewiesen.^[69,72] Vanadiumchlorid, Metallnitride, Wolfram, Molybdän und Quecksilber lieferten in thermischen Reaktionen mit NF_3 ebenfalls N_2F_4 .^[73,74] Bei der Reaktion mit Metalloxiden wurde vornehmlich die Bildung von Stickstoffoxiden und den entsprechenden Metallfluoriden beobachtet; mit Metallchloriden die Bildung von Distickstoff, Chlorgas und Metallfluoriden; bei der Reaktion mit Molybdändisulfid waren SF_4 , SF_6 und Molybdänhexafluorid die gasförmigen Hauptprodukte.^[74,75] Das Reaktionsverhalten von NF_3 bei Temperaturen oberhalb von 200 °C ist für Metalloxide und elementare Metalle in Abbildung 1.5 zusammengefasst. Halbmetall- und Nichtmetalloxide sowie Oxychloride und -fluoride des Kohlenstoffs, Stickstoffs, Phosphors und/oder Schwefels wurden durch GLEMSER et al. auf eine Reaktivität gegenüber NF_3 untersucht, wobei hohe Umsatzraten erst bei Reaktionen weit über

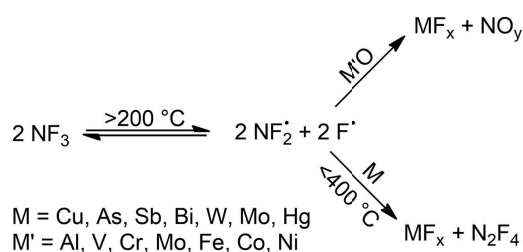


Abbildung 1.5 Reaktionen von NF_3 mit Metallen und Metalloxiden bei Erwärmung auf über 200 °C.

500 °C oder in einem Nickelautoklaven bei 400 °C erhalten werden konnten.^[71,76–78] Oftmals wirkte NF₃ dabei sowohl als Fluorierungsmittel als auch als Stickstoffüberträger. Ob die intermediäre Bildung von N₂F₄ Ursache für die beobachteten Nitrierungs- und/oder Fluorierungsreaktionen war, wurde nicht untersucht.^[76] Die thermische Reaktion von NF₃ mit Schwefel, Kohlenstoff, Phosphorsulfiden, Lachgas oder Stickstoffmonoxid führte zu Mischungen fluorierter Nichtmetalle.^[71,78,79,80,81] Lewis-Säuren zeigen zwar nur schwache Wechselwirkungen mit NF₃ (siehe oben),^[54,56,62] in Kombination mit Oxidationsmitteln wurden jedoch äußerst interessante Reaktivitäten beobachtet: In Gegenwart von N₂O führte die Reaktion von NF₃ mit SbF₅ bei 150 °C zum Salz [NF₂O][Sb₂F₁₁]. Oberhalb von 180 °C bildeten sich SbF₅ und NF₃O – ein neutrales Molekül mit Stickstoff in der Oxidationsstufe +V.^[80,81] Entsprechend ist NF₃O äußerst instabil: Oberhalb von 250 °C wird elementares Fluor eliminiert. Salze mit [NF₄]⁺-Kation sind ausgehend von NF₃ durch Umsetzung mit F₂ in Gegenwart von verschiedenen Lewis-Säuren zugänglich.^[81,82] [NF₄]⁺-Salze zählen zu den stärksten bekannten elektrophilen Fluorierungsmitteln: Selbst Methan wurde nach Lösen in Fluorwasserstoff durch [NF₄][SbF₆] in nahezu quantitativer Ausbeute selektiv zu Methylfluorid umgesetzt.^[83] NF₃ wurde auch zur Synthese von Dicyan verwendet. Dabei wurde NF₃ in Gegenwart von Natriumcyanid auf 300 °C erhitzt und die gebildeten Fluorradikale oxidierten die Cyanidionen unter Bildung von Natriumfluorid und Cyanradikalen, die durch Rekombination Dicyan bilden.^[84] An perfluorierte Alkene wurde über einen radikalischen Mechanismus NF₃ addiert, was zur nichtregioselektiven Einführung von NF₂-Gruppen genutzt wurde.^[85] Bei 400 °C gelang die Einführung von NF₂-Gruppen auch an Toluol, Benzol und Alkanen.^[86,87] Grignard-Verbindungen RMgX (R = organischer Rest, X = Halogenid) reagierten bei Raumtemperatur und 10 atm NF₃ zu den entsprechenden NF₂-substituierten Organylen RNF₂. Dabei wurden allerdings eine Reihe von Nebenprodukten gebildet, die nicht identifiziert wurden.^[88] In bestimmten katalytischen Fluorierungsreaktionen wird NF₃ anstelle von Disauerstoff als Additiv zur Katalysatorregenerierung eingesetzt.^[89]

Zusammenfassend gelingt die chemische Aktivierung von NF₃ erst nach thermischer oder photochemischer Anregung. Im Vergleich zu den Mechanismen der SF₆-Aktivierung sind die Abläufe bei einer typischen NF₃-Aktivierung besser verstanden (siehe Abbildung 1.6): Zunächst erfolgt eine homolytische N–F-Bindungsspaltung, die entweder durch Abstraktion eines

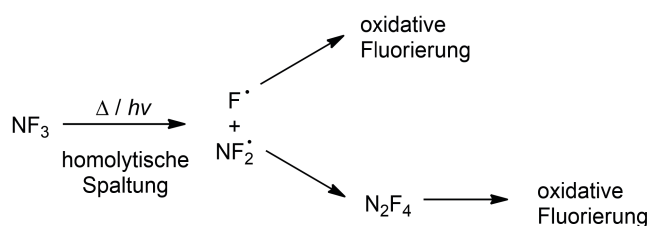


Abbildung 1.6 Schematischer Mechanismus einer NF₃-Aktivierung.

Fluoratoms oder durch Anregung des NF_3 -Moleküls initiiert werden kann. Gleichzeitig gebildete NF_2 -Radikale dimerisieren zu Tetrafluorhydrazin, welches selbst ein starkes Fluorierungsmittel ist, und an einer sich anschließenden oxidativen Fluorierung beteiligt sein kann.^[66,90] Die Chemie von NF_3 in der Koordinationssphäre von Metallkomplexen ist dagegen unbekannt, womöglich weil es sich bei NF_3 um einen äußerst schwachen Liganden handelt.^[54,66] Im Hinblick auf das Treibhauspotential von NF_3 erscheinen Studien zur Umsetzung dieses Moleküls an Übergangsmetallkomplexen jedoch lohnenswert.

Für die Aktivierung kleiner schwach koordinierender Moleküle hat sich die Verwendung von reduzierten, niedrigkoordinierten Übergangsmetallkomplexen bewährt. Insbesondere solche, die auf β -Diketiminatoliganden basieren, haben in der Vergangenheit in Arbeiten der Arbeitsgruppen von HOLLAND und LIMBERG ihr Potential unter Beweis gestellt. Dies wird verständlich, wenn man die Vorzüge des β -Diketiminatoliganden betrachtet: Er ist zum einen in der Lage, Übergangsmetalle in niedrigen wie hohen Oxidationszuständen zu stabilisieren, zum anderen kann die Koordinationsumgebung am Übergangsmetall durch Wahl geeigneter Substituenten am β -Diketiminatoliganden maßgeblich verändert werden.^[91] Sterisch anspruchsvolle Reste schirmen die Metallzentren so ab, dass koordinativ ungesättigte Verbindungen stabilisiert werden. Diese besitzen dann freie Koordinationsstellen, die in Abwesenheit anderer Elektronenpaardonatoren die Anbindung auch sehr unreaktiver Substrate erlauben.^[91]

2 Kenntnisstand

2.1 Die elektronischen und sterischen Eigenschaften von β -Diketiminato-Metallkomplexen

2.1.1 Aufbau und Koordinationsverhalten des β -Diketiminatoliganden

Viele Hauptgruppen- und Übergangsmetallen bilden β -Diketiminatometallkomplexe.^[91,92] Sie werden vielfältig in der Koordinations- und Organometallchemie eingesetzt.^[91,92] Ein wesentlicher Grund hierfür ist neben der äußerst starken Ligand-Metall-Wechselwirkung die synthetisch einfach zu bewerkstellende Variation der Substituenten in den α - und β -Positionen des Ligandenrückgrats sowie der an den Stickstoffatomen befindlichen Reste des β -Diketiminatoliganden (siehe Abbildung 2.1).

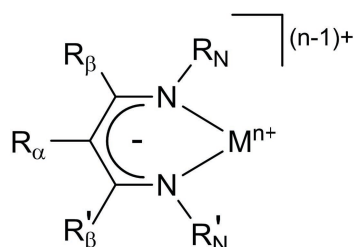


Abbildung 2.1 Allgemeine schematische Darstellung eines β -Diketiminato-Metall-Komplexes. Bei den Substituenten R_α , R'_α , R_β , R'_β und R_N kann es sich beispielsweise um Alkyl- oder Arylgruppen, Wasserstoffatome oder funktionelle Gruppen handeln.

Die elektronischen und sterischen Eigenschaften des Liganden können so leicht an die gewünschte Konstitution und Struktur des designierten Metallkomplexes angepasst werden.^[93] β -Diketiminatoliganden binden sowohl hoch- als auch niedervalente Metallionen. Eigentlich labile Metall/Ligand-Konstellationen, die weit weniger als die zur Erfüllung der 18-Valenzelektronen-Regel benötigten Elektronen aufweisen, werden stabilisiert. Durch sperrige Substituenten an den Stickstoffatomen sind koordinativ ungesättigte Metallkomplexe zugänglich. Der β -Diketiminatoligand ist in den meisten seiner Komplexe ein vier-Elektronenpaardonator und koordiniert Metallatome in einem η^2 -Koordinationsmodus unter Ausbildung eines planaren Sechsrings, eines C_3N_2M -Metallazyklus.^[91,92] Darüber hinaus sind weitere, seltenere Bindungsmotive bekannt, die in einem Übersichtsartikel von BOURGET-MERLE et al. zusammengefasst wurden.^[92] So können β -Diketiminatoliganden beispielsweise als sechs-Elektronenpaardonator fungieren, wenn ein η^5 -Koordinationsmodus eingenommen wird, wie man ihn von Pentadienylliganden kennt.^[94] In Abbildung 2.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten β -Diketiminatoliganden dargestellt.

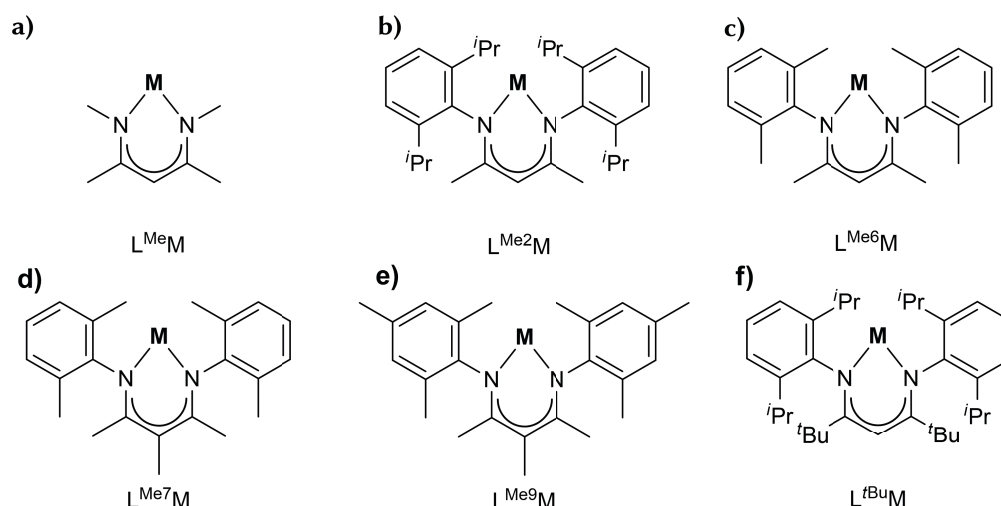


Abbildung 2.2 Verallgemeinerte Darstellung in dieser Arbeit betrachteter β -Diketiminato-Metall-Komplexe $[L^+M^+]$. Am Metallion M^+ koordinierende Co-Liganden wurden zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

2.1.2 Die Redoxaktivität des β -Diketiminatoliganden in Metallkomplexen

Die Redoxaktivität bzw. (*Non*-)*Innocence*^d des β -Diketiminatoliganden ist bezogen auf Oxidationsreaktionen abhängig von den Substituenten an den Stickstoffatomen und jenen in α -Position. Der Substituenteneinfluss in β -Position ist hingegen gering. Bei Betrachtung des HOMO des Liganden kann das Vorliegen von Knotenebenen an den Kohlenstoffatomen, an denen die β -Substituenten binden, als Grund identifiziert werden.^[95] Frühere Ansichten, dass der β -Diketiminatoliganden ein redoxinaktiver bzw. *innocenter* Ligand ist, wurden durch WIEGHARDT und Mitarbeiter erstmals angezweifelt: Sie konnten zeigen, dass sich der β -Diketiminatoligand des homoleptischen Nickel(II)-Komplexes $[(L^{Me})_2Ni^{II}]$ gegenüber Einelektronenoxidation *non-innocent* verhielt, während die Reduktion von $[(L^{Me})_2Ni^{II}]$ metallbasiert erfolgte.^[96,97] Zwar wurde das gebildete Oxidationsprodukt nicht röntgenstrukturanalytisch charakterisiert, ESR-spektroskopische Studien identifizierten jedoch einen $S = \frac{1}{2}$ Doublettgrundzustand. Dieser kann im Rahmen der Ligandenfeldtheorie nicht durch das Vorliegen eines Nickel(III)-Metallzentrums erklärt werden, da der hypothetische $[(L^{Me})_2Ni^{III}]^+$ -Komplex mit einem d^7 -Metallzentrum in einem $S = \frac{3}{2}$ Quadruplettgrundzustand vorliegen müsste. Scheinbar im Widerspruch dazu wurden in den letzten Jahren allerdings β -Diketiminato-Nickel(III)-Verbindungen als Zwischenstufen^[98,99,100,101–105] postuliert bzw. sogar isoliert.^[106] Im Unterschied zu den von WIEGHARDT betrachteten β -Diketiminato-Nickelkomplexen sind diese Nickel(III)-Komplexe nicht homoleptisch. Zudem wurden statt des

^d Das Konzept der *Innocence* bzw. *Non-Innocence* (engl. für Unschuld bzw. Nicht-Unschuld) wird für redox-inaktive bzw. redox-aktive Liganden verwendet und wurde in den 1960er Jahren von Jørgensen definiert: „Ligands are innocent when they allow oxidation states of the central atoms to be defined.“ (engl. für: Liganden sind unschuldig, wenn sie eine definierte Oxidationsstufe an Zentralatomen zulassen.).

L^{Me} -Liganden Derivate des β -Diketiminatoliganden verwendet, die an den Stickstoffatomen elektronenziehende Aryl-Reste tragen. Elektronenziehende Substituenten in α -Position oder an den Stickstoffatomen des β -Diketiminatoliganden verschieben das Oxidationspotential des Redoxpaars L/L^+ hin zu positiveren Potentialen, und bei hinreichender Verschiebung ist schließlich das Potential für die Oxidation von Ni^{II} zu Ni^{III} in Relation geringer. Oxidationsreaktionen von β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen könnten somit auch metallbasiert ablaufen und β -Diketiminato-Nickel(III)-Komplexe, wie in den angeführten Beispielen behauptet, zugänglich sein.^[96,97] Dass die Substitution mit Phenylsubstituenten allein zu einer hinreichenden Verschiebung des Oxidationspotentials des β -Diketiminatoliganden führt, konnte von ITOH und Mitarbeitern widerlegt werden.^[107] Nach Synthese eines homoleptischen Nickelkomplexes $[(L^{\text{Ph}})_2\text{Ni}^{\text{II}}]$, **1**, ($L^{\text{Ph}} = \text{CH}(\text{CHNPh})_2^-$) und eines einfach oxidierten Derivates wurde auch hier zweifelsfrei eine *Non-Innocence* des β -Diketiminatoliganden belegt (siehe Abbildung 2.3); die Reduktion verlief metallbasiert unter Bildung des Nickel(I)-Komplexes $[(L^{\text{Ph}})_2\text{Ni}^{\text{I}}]^-$, **2**. Es gelang zudem, den oxidierten Nickel(II)-Komplex $[(L^{\text{Ph}})_2\text{Ni}^{\text{II}}]^+$, **3**, durch eine Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Die β -Diketiminatoliganden liegen in **3** in der formalen Oxidationsstufe -0,5 vor und weisen radikalischen Charakter auf, wobei sich dies nicht in den strukturellen Parametern der Liganden widerspiegelte.^[107] Die ESR-spektroskopische Analyse ergab einen $S = \frac{1}{2}$ Doublettgrundzustand, welcher aus der antiferromagnetischen Kopplung des ungepaarten Elektrons am Liganden mit dem tetraedrisch koordinierten d^8 -Metallzentrum resultierte. Komplexe des Nickels, bei denen die β -Diketiminatoliganden in der Oxidationsstufe 0 und nicht 0,5 vorliegen, wurden von ITOH und Mitarbeitern nicht diskutiert. Ob diese Ergebnisse also auch auf Nickelkomplexe mit lediglich einem β -Diketiminatoliganden übertragbar sind, wurde bisher noch nicht abschließend geklärt. Für OH-funktionalisierte β -Diketiminatoliganden wurde eine *Non-Innocence* bei der Oxidation von Kupfer-^[108] und Nickelkomplexen nachgewiesen.^[109] β -Diketiminatoliganden in Zinkkomplexen verhalten sich bei Oxidation mit elementarem Schwefel^[110] und in Aluminiumkomplexen bei Reduktion *non-innocent*.^[111] Die Redoxaktivität von Kupfer(II)-, ^[112,113]

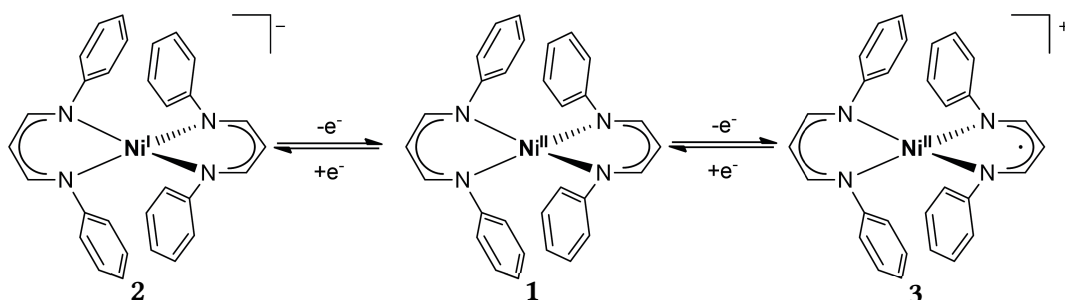


Abbildung 2.3 Produkte der Ein-Elektronen-Reduktion (links) bzw. Ein-Elektronen-Oxidation (rechts) des homoleptischen Nickel(II)-Komplexes $[(L^{\text{Ph}})_2\text{Ni}^{\text{II}}]$. Die Reduktion verläuft metallbasiert. Bei der Oxidation hat das oxidierte Orbital überwiegender Ligandcharakter, weswegen ein ligandbasiertes Radikal gebildet wird, das mit dem $S = 1$ Nickelzentrum antiferromagnetisch gekoppelt ist.

Zink(II)-,^[113] Aluminium(III)-^[114] und Platin(IV)-Komplexen^[115,116] ist laut ITOH möglicherweise auf die *Non-Innocence* des β -Diketiminatoliganden zurückzuführen.

2.1.3 Einfluss der sterischen Eigenschaften von β -Diketiminatoliganden auf die Aktivierung von kleinen Molekülen an Übergangsmetallkomplexen

β -Diketiminato-Komplexe haben sich als strukturelle und/oder funktionelle Modellsysteme zur Nachahmung von reaktiven Metallzentren von Enzymen und Mineralen bewährt^[99,102,103,117,118–121] und werden oftmals für die Aktivierung kleiner Moleküle verwendet.^[91,102,119,121,122,123–140] Im vorangegangenen Abschnitt wurde die Redoxaktivität des β -Diketiminatoliganden in Metallkomplexen beschrieben. Nachfolgend wird der sterische Einfluss des β -Diketiminatoliganden auf die Aktivierung von kleinen Molekülen erläutert.

HOLLAND und Mitarbeiter berichteten im Jahr 2002 über die Aktivierung von Distickstoff an einem β -Diketiminato-Eisen-Komplex.^[141] Die Reduktion eines Chlorido-Eisen(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]$, **4**, mit Kalium-Naphthalenid führte in Gegenwart von Distickstoff zur Bildung des dinuklearen Eisen(II)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Fe}^{\text{II}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, **5** (siehe Abbildung 2.4). Der Distickstoffligand in **5** lag stark aktiviert vor und hatte Diazencharakter.^[142] Dies war insofern bemerkenswert, als dass bis dahin bekannte Eisen-Komplexe nur eine schwache Distickstoffaktivierung zeigten.^[142] Dafür war laut HOLLAND die niedrige Koordinationszahl der Eisenatome in **5** entscheidend. Eine trigonal-planare Koordinationsumgebung erlaubte eine stärkere π -Rückbindung in die antibindenden π -Orbitale des Distickstoffliganden und bedingte

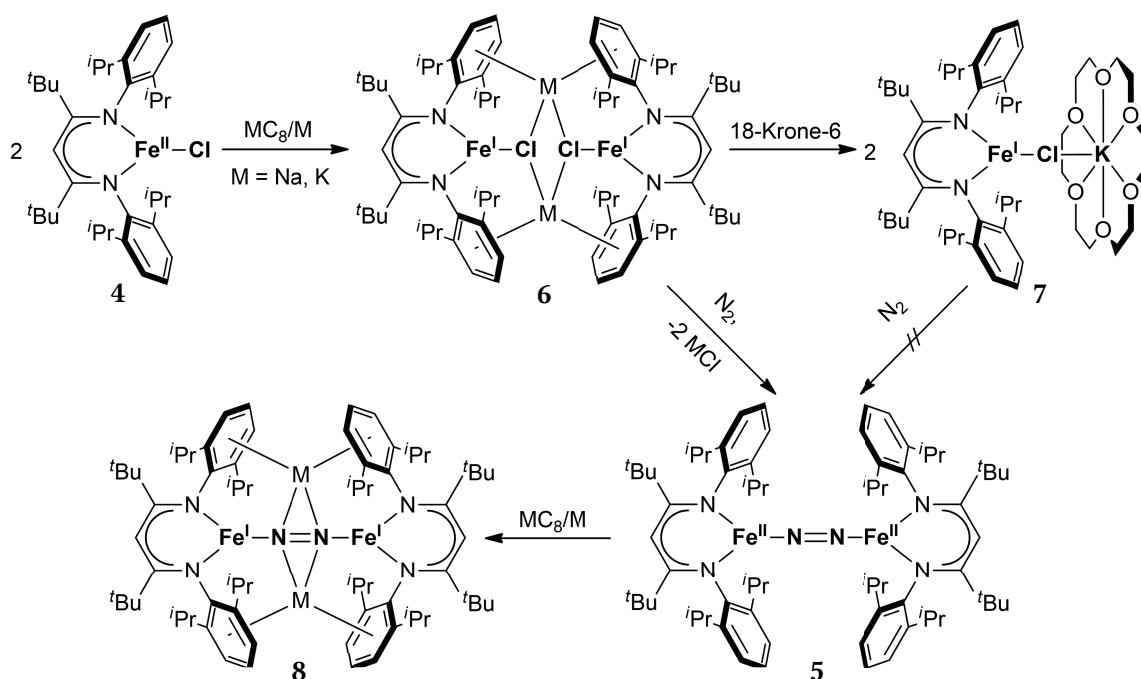


Abbildung 2.4 Die Aktivierung von Distickstoff durch Reduktion eines koordinativ ungesättigten Eisen(II)-Komplexes, **4**. Entscheidend für die Koordination von N_2 und die Entstehung von **5** ist die Kooperation der zwei Eisen(I)-Zentren in der dimeren Eisen(I)-Spezies **6**. Entsprechend reagiert das mit 18-Krone-6 stabilisierte Monomer **7** nicht mit Distickstoff. **5** kann mit zusätzlichen Reduktionsäquivalenten zum zweifach reduzierten Komplex **8** umgesetzt werden.

so eine stärkere N₂-Aktivierung als in vergleichbaren quadratisch pyramidalen Eisen-Komplexen.^[143] Ein weiterer günstiger Umstand für die Aktivierung von Distickstoff in diesem System war neben der Verfügbarkeit einer freien Koordinationsstelle, an der Distickstoff gebunden werden konnte, die vergleichsweise hohe Elektronendichte am Eisenatom. Trotz des hohen Aktivierungsgrads des N₂-Liganden reagierte **5** in Gegenwart von stärkeren Elektronenpaardonatoren D (D = z. B. CO, PR₃, Benzol) unter Verdrängung von N₂ zu den entsprechenden Donator-Eisen(I)-Verbindungen [L^{tBu}Fe^ID].^[144] In neueren Arbeiten zum Mechanismus dieser Stickstoffaktivierung offenbarte sich ein weiteres Merkmal dieses Systems, das sich für die beobachtete Reaktivität als essentiell herausstellt: Entscheidend für eine erfolgreiche N₂-Koordination war demnach die Möglichkeit der Ausbildung dimerer Eisenkomplexe wie beispielsweise des postulierten Eisen(I)-Komplexes [(L^{tBu}Fe)₂(μ₃-Cl)K₂], **6**. Monomere reduzierte Alkoholato- und Chlorido-Eisen(I)-Komplexe wie [L^{tBu}Fe(μ-Cl)K(18-Krone-6)], **7**, verhielten sich hingegen gegenüber Distickstoff inert.^[145,146] Mit Kaliumgraphit oder elementarem Natrium wurde der N₂-Ligand in **5** weiter reduziert.^[141,147] Es entstanden die Eisen(I)-Komplexe M₂[(L^{tBu}Fe^I)(μ-η¹-η¹-N₂)], **8** (mit M = Na, K), in denen Distickstoff noch stärker aktiviert vorlag als in **5**. Bei Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen L^{Me2}-Liganden gelang HOLLAND und Mitarbeitern ebenfalls eine N₂-Aktivierung. Es wurde die Bildung von zu **5** und **8** analogen Komplexen mit ähnlich stark aktivierten Distickstoffliganden beobachtet.^[143] Dennoch gelang weder ausgehend von **5** noch von **8** eine Funktionalisierung von Distickstoff.

Eine Erhöhung des sterischen Anspruchs an den Arylsubstituenten des β-Diketiminatoliganden resultierte nicht in einer stärkeren N₂-Aktivierung.^[148] Auch die Isolierung von mononuklearen Distickstoff-Eisenkomplexen konnte unter Verwendung sterisch überfrachteter β-Diketiminatoliganden nicht erreicht werden.^[148,149] Wurden hingegen Eisenkomplexe mit sterisch weniger anspruchsvollem L^{Me7}-Ligand in Gegenwart von Distickstoff reduziert, wurde eine höhere Aktivierung des N₂-Liganden als in **5** bzw. **8** beobachtet.^[150,151] Die Reaktion von Kaliumgraphit und dem Chlorido-Eisen(II)-Komplex [(L^{Me7}Fe^{II})(μ-Cl)₂], **9**, führte in Gegenwart von Distickstoff zur Bildung eines tetranuklearen Nitrido-Eisen-Komplexes [(L^{Me7}Fe^{II})(μ₃-Cl)₂(K)₂(μ₄-N)(L^{Me7}Fe^{III})(μ₃-N)(L^{Me7}Fe^{II})], **10**. Im Verlauf der Reaktion wurde die N-N-Dreifachbindung vollständig gespalten.^[150,152] Trotzdem reagiert **10** mit Lewis-Basen unter Ausbildung von Eisen(I)-Komplexen [L^{Me7}Fe^I(D)₃], **11**, (D = z. B. CO) und unter Freisetzung von N₂ – die N₂-Spaltung ist also reversibel (siehe Abbildung 2.5).^[153] Der Mechanismus der N₂-Spaltung durch Reduktion von **9** wurde unter Verwendung natrium-, kalium-, rubidium- und cäsiumhaltiger Reduktionsmittel studiert und die Koordination eines Distickstoffmoleküls durch drei Eisen(I)-Komplex-Fragmente als entscheidender Schritt für die N₂-Spaltung postuliert.^[151,154]

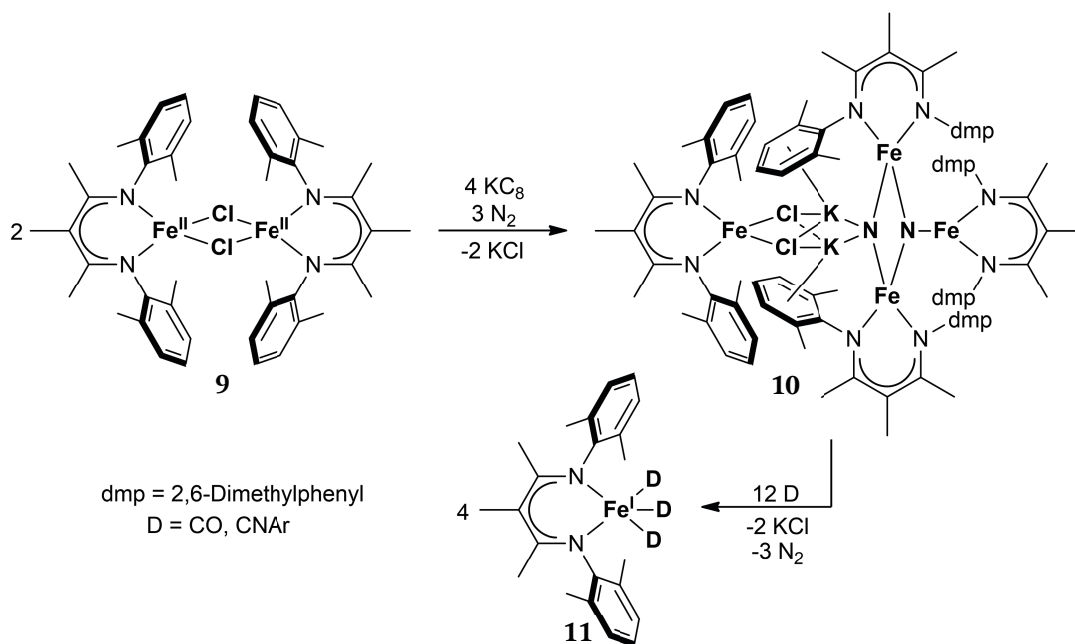


Abbildung 2.5 Die Reduktion von **9** in einer Distickstoffatmosphäre führt unter N-N-Bindungsspaltung zur Bildung des tetranuklearen Eisen-Komplexes **10**. **10** reagiert mit Lewis-Basen (D = CO und CNXyl) unter Rückbildung der Distickstoffbindung zu den entsprechenden Donator-Eisen(I)-Komplexen **11**.

Wie dieses Beispiel zeigt, kann der sterische Anspruch des β -Diketiminatoliganden den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflussen: Bei der Reduktion von Eisen(I)-Komplexen erfolgt abhängig vom verwendeten β -Diketiminatoliganden entweder die Reduktion von Distickstoff zu einem Diazenido- oder einem Nitrido-Eisenkomplex. Entscheidend für beides ist das Vorliegen freier Koordinationsstellen an den Eisenzentren, die in Abwesenheit anderer Elektronenpaardonatoren die Anbindung von unreaktiven Substraten wie Distickstoff erlauben. Der Arbeitsgruppe um LIMBERG gelang es unter Ausnutzung derselben Prinzipien, kleine Moleküle an β -Diketiminatokomplexen des späten Übergangsmetalls Nickel zu aktivieren.^[99,103,118,119,124–127,132–140]

2.2 β -Diketiminato-Nickelkomplexe

2.2.1 Synthese von β -Diketiminato-Nickelkomplexen

Nickelkomplexe mit β -Diketiminatoliganden wurden erstmals in den 1960er Jahren synthetisiert.^[155,156,157] PARKS, HOLM und MCGEACHIN setzten deprotonierte Ligandenvorläufer mit Nickel(II)-Salzen um. Sie isolierten homoleptische Nickel(II)-Komplexe $[L_2Ni]$, in denen die Nickelatome quadratisch-planar oder tetraedrisch von den β -Diketiminatoliganden koordiniert waren.^[155,156] FELDMAN et al. gelang 1998 die Synthese des β -Diketimin-Nickel(II)-Komplexes $[HL^{Me_2}Ni^{II}Br_2]$, **12**, bei dem das Nickelion vom neutralen β -Diketiminliganden HL^{Me_2} und zwei Bromidionen koordiniert war.^[158] **12** ist in Gegenwart von MAO^e ein äußerst aktiver Katalysator für die Ethylenpolymerisation, was mehrere Arbeitsgruppen zu einer Vielzahl von Folgearbeiten an β -Diketimin- und β -Diketiminato-Komplexen animiert hat.^[159–163] Im Jahr 2002 wurden erste Nickelkomplexe mit nur einem monoanionischem β -Diketiminatoliganden durch HOLLAND und Mitarbeiter beschrieben.^[164,165] Mithilfe des bereits von FELDMAN et al. verwendeten Liganden konnte nach Deprotonierung und Umsetzung mit $Ni^{II}Cl_2$ die Bildung von drei, im lösemittelabhängigen Gleichgewicht zueinander stehenden Nickelkomplexen beobachtet werden (siehe Abbildung 2.6).^[164] Die Umsetzung des Lithiumsalzes des Ligandenvorläufers

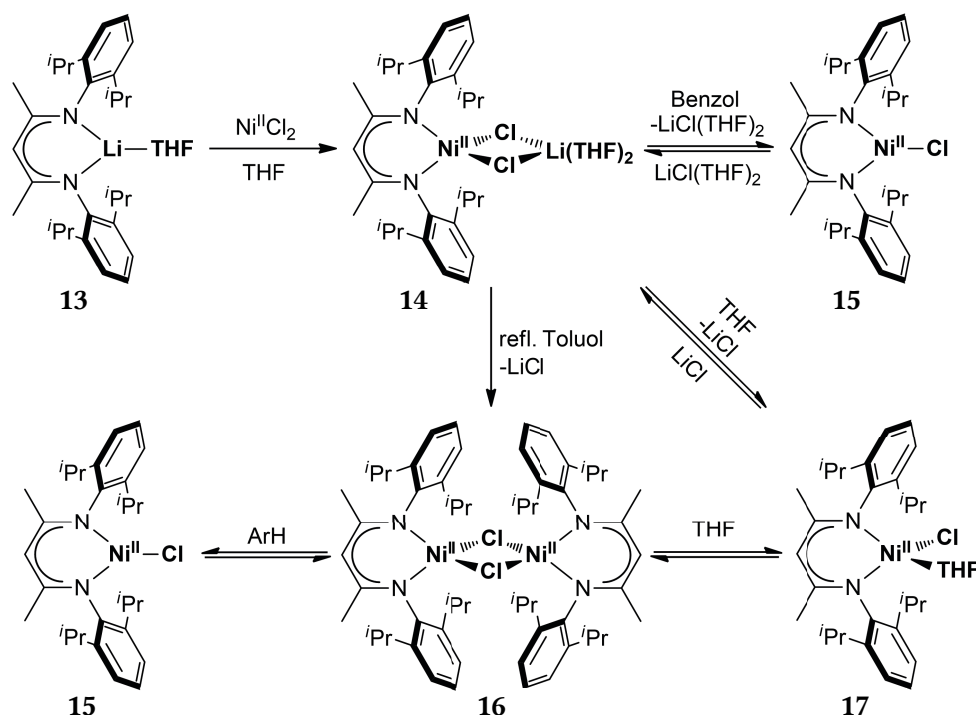


Abbildung 2.6 Die Synthese von **14** unter Verwendung von **13** und Nickel(II)-Chlorid. **14** steht in aromatischen Lösemitteln im Gleichgewicht mit **15**, in THF mit **17**. Durch Refluxieren in Toluol kann Lithiumchlorid eliminiert und **16** erhalten werden, das in THF im Gleichgewicht mit **17** bzw. in aromatischen Lösemitteln mit **15** steht. Aus einem Gemisch von **17** und **16** kann mit einem Überschuss an Lithiumchlorid **14** zurückgewonnen werden.

^e MAO = Methylaluminoxan, ein bei Olefinpolymerisationen häufig eingesetzter Co-Katalysator

[L^{Me2}Li(THF)], **13**, mit Nickel(II)-Chlorid in THF führte zur Bildung des *at*-Komplexes [L^{Me2}Ni^{II}(μ-Cl)₂Li(THF)₂], **14**. HOLLAND und Mitarbeiter schlussfolgerten aufgrund der Ergebnisse ¹H-NMR-spektroskopischer Studien, dass isoliertes **14** in aromatischen Lösemitteln im Gleichgewicht mit monomerem [L^{Me2}Ni^{II}Cl], **15**, und Lithiumchlorid, steht. Durch Refluxieren in Toluol konnte Lithiumchlorid aus der Reaktionsmischung entfernt und dimeres [(L^{Me2}Ni^{II})₂(μ-Cl)₂], **16**, isoliert werden. **16** stand wiederum in aromatischen Lösemitteln im Gleichgewicht mit seinem Monomer **15**. In THF bestand ein Gleichgewicht zwischen **16** und dem monomeren, tetraedrischen Nickel(II)-Komplex [L^{Me2}Ni^{II}Cl(THF)], **17**. **17** reagierte seinerseits mit einem Überschuss Lithiumchlorid in THF wieder zur Ausgangsverbindung **14**. Der formale Austausch der Methylgruppen in β-Position des β-Diketiminorückgrats von **14** bzw. **16** gegen *tert*-Butylgruppen bewirkt, dass sich selektiv ein zu **15** strukturell verwandter Nickelkomplex bildet: In diesem ist das Nickelion dreifach koordiniert: Der Nickel(II)-Komplex [L^{tBu}Ni^{II}Cl], **18**, konnte nach Umsetzung des Lithiumsalzes [L^{tBu}Li(THF)], **19**, Nickel(II)-Chlorid als einziges Produkt isoliert werden.^[165] Der isostrukturelle Nickel(II)-Komplex [L^{tBu}Ni^{II}Br], **20**, wurde in Arbeiten von LIMBERG und Mitarbeitern verwendet (siehe Abbildung 2.7).^[118,124,130,133,166–168]

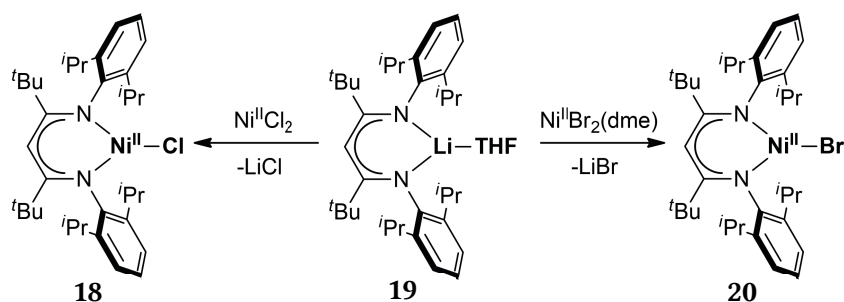


Abbildung 2.7 Die Synthese der trigonal-planar koordinierten Nickel(II)-Komplexe **18** und **20** durch Transmetallierung von **19**.

Die für Nickelatome bis zu den Arbeiten von HOLLAND präzedenzlosen trigonal-planaren Koordinationssphären in **18** und **20** wurden durch den zusätzlichen sterischen Anspruch der *tert*-Butylsubstituenten in den β -Positionen ermöglicht. Durch diesen wurden die ihrerseits voluminösen Di-*iso*-propylphenyleinheiten an den Stickstoffsubstituenten stärker in Richtung des Metallzentrums gezwungen. Dies verkleinerte den für die Koordination von zusätzlichen Liganden benötigten Raum am Nickelatom hinreichend, um die Bildung von dimeren Spezies wie **16** zu verhindern. Auch die Einstellung von komplizierten lösemittelabhängigen Gleichgewichten wie bei Verwendung des L^{Me2}-Liganden (siehe Abbildung 2.6) blieb aus.

Die Umsetzung von **18** mit Methylmagnesiumchlorid bzw. *n*-Butyllithium führte in THF zur Bildung des Nickel(I)-Komplexes [L^{tbu}Ni^I(THF)], **21**, in dem das Nickelzentrum trigonal-planar in einer Y-förmigen Koordinationsumgebung vorlag. Auf die intermediäre Bildung von

alkylierten Nickel(II)-Komplexen gab es, anders als bei der Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen β -Diketiminatoliganden, keine Hinweise.^[159–162,165] Wurde **16** nach Reaktion mit Methyllithium einer Kohlenstoffmonoxidatmosphäre ausgesetzt, entstand der Carbonyl-Nickel(I)-Komplex $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}}\text{CO}]$, **22**. Das Nickelatom konnte in **22** am besten als T-förmig trigonal-planar beschrieben werden (siehe Abbildung 2.8).^[169]

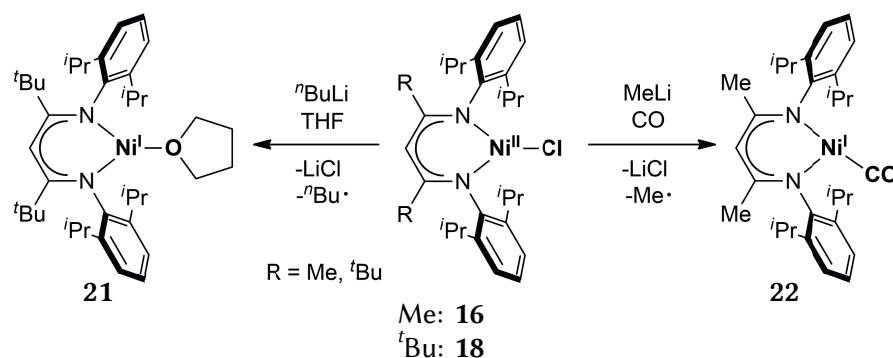


Abbildung 2.8 Synthese der Nickel(I)-Komplexe **21** und **22** durch Reduktion von **16** bzw. **18** mit Lithiumorganyle in Gegenwart von Lewis-basischen Molekülen. Die Koordinationsumgebung des Nickelatoms kann in **21** als trigonal-planar mit Y-förmiger, in **22** als trigonal-planar mit T-förmiger Geometrie beschrieben werden.

Die Ergebnisse von DFT-Studien zur bevorzugten Koordinationsumgebung von trigonal-planaren d^9 -Metall-Komplexen legten nahe, dass im Falle von elektronenziehenden Co-Liganden ein T-förmiges Koordinationsmotiv energetisch günstiger ist als ein Y-förmiges. HOLLAND und Mitarbeiter erklärten dies so, dass Liganden, die effizient Elektronendichte auf das d^9 -Zentralmetall übertragen, dabei dessen d^{10} -Charakter erhöhen. Die d -Orbitale sind in einem d^{10} -Metallkomplex entartet. Die Koordinationsumgebung des Metallions ist dadurch auf elektrostatische und sterische Wechselwirkungen zurückzuführen. Bei einer Koordinationszahl von 3 ist eine Y-förmige Koordination die Folge.^[169] Im Fall von **21** zeigte sich aber, dass eine T-förmige Ligandenanordnung bevorzugt wird. Dass **21** dennoch in einer Y-förmigen Geometrie vorlag, wurde mit der Abstoßung zwischen den Stickstoffsubstituenten und dem THF-Liganden erklärt.^[169,170] Bei Nickel(I)-Komplexen, die unter Verwendung des sterisch weniger anspruchsvollen L^{Me_6} -Liganden von WARREN und Mitarbeitern synthetisiert wurden, waren die Nickelionen T-förmig trigonal-planar koordiniert.^[161,171] Im folgenden Abschnitt wird das Reaktionsverhalten von reduzierten β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen gegenüber kleinen Molekülen beleuchtet.

2.2.2 Die Aktivierung von kleinen Molekülen an reduzierten β -Diketiminato-Nickelkomplexen

2.2.2.1 Koordination von kleinen Molekülen an reduzierten Nickelkomplexen

STEPHAN und Mitarbeitern gelang durch Reduktion von **14** mit einer Natrium-Kalium Legierung bzw. mit Methylmagnesiumbromid in Toluol die Synthese des Nickel(II)-Komplexes $[(L^{Me_2}Ni^{II})_2(\mu-\eta^3:\eta^3-C_6H_5Me)]$, **23**. Am besten konnte **23** als Nickel(II)-Komplex mit einem zweifach reduzierten, verbrückenden Toluolliganden beschrieben werden.^[123] Die Aromatizität des Toluolliganden war wie bei der BIRCH-Reduktion von Aromaten aufgehoben.^[102] Der Toluolligand in **23** koppelte mit den Nickel(II)-Zentren antiferromagnetisch, sodass **23** diamagnetisch war. Trotzdem war in Lösung ESR-spektroskopisch ein Nickel(I)-Komplex detektierbar, der womöglich im Gleichgewicht mit **23** stand, und bei dem die Elektronenübertragung auf den Toluolliganden nicht vollständig war. Dies deutete darauf hin, dass die Dearomatisierung des Toluolliganden reversibel war, was zudem durch den Befund untermauert wurde, dass **23** in seinen Umsetzungen als Nickel(I)-Vorläufer-Verbindung diente. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits im Fall der beiden Eisenkomplexe **5** und **10** (siehe Abschnitt 2.1.3) beobachtet. So führte die Reaktion von **23** mit Phosphanen, Benzophenon und Benzonitril zur Bildung entsprechender Donator-Nickel(I)-Verbindungen $[L^{Me_2}Ni^I D]$, **24** ($D = PCy_3$, dpmm, PH_2Ph , $PHPh_2$, NPh , $OCPh_2$) (siehe Abbildung 2.9).^[123,172] In **24** wurden die Nickelatome trigonal-planar mit einer Y- oder T-förmigen Ligandenanordnung koordiniert. Bei Zusatz von Alkinen oder Olefinen wurde die Bildung von verzerrt tetraedrischen bzw. verzerrt

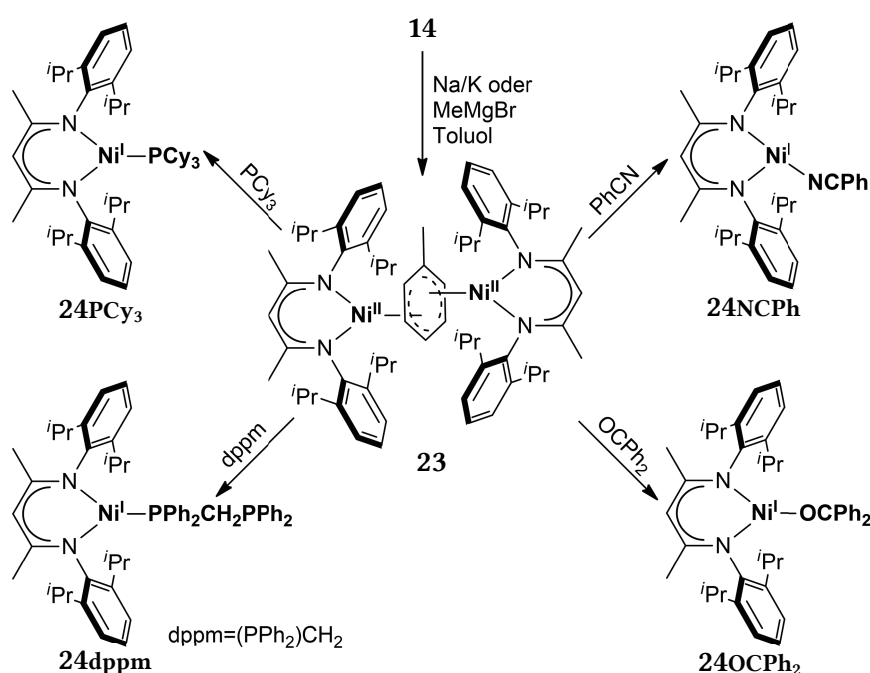


Abbildung 2.9 Synthese des Toluol-Nickel(II)-Komplexes **23** durch Umsetzung von **14** mit Reduktionsmitteln in Toluol. **23** reagiert mit Lewis-Basen unter Ausbildung der Nickel(I)-Komplexe **24PCy₃**, **24dpmm**, **24NCPH** und **24OCPh₂**.

quadratisch-planaren Nickel(I)-Komplexen mit einer η^2 -Koordination der jeweiligen ungesättigten Bindung beobachtet. Eine erstmalige Aktivierung von kleinen Molekülen konnte durch Umsetzung von **23** mit Dimethylfulven erreicht werden. Nach C–C-Kupplung zweier Fulvenfragmente wurde ein diamagnetischer Nickel(II)-Komplex isoliert, der an **23** erinnerte.^[123] **23** reagierte überdies mit P_5Ph_5 in einer P–P-Bindungsaktivierungsreaktion unter Bildung eines homodinuklearen Nickel(II)-Komplexes mit verbrückender $[\mu_4\text{-P}_2\text{Ph}_2]^{2-}$ -Einheit.^[172] **23** wurde als Vorläuferverbindung für die Aktivierung einer Reihe von kleinen Molekülen verwendet. Im nachfolgenden Abschnitt wird die Reaktion von reduzierten Nickelkomplexen mit Oxidationsmitteln thematisiert.

2.2.2.2 Umsetzung von reduzierten Nickelkomplexen mit Oxidationsmitteln

Die Reaktion von **23** mit kleinen Molekülen, die Oxidationsmittel darstellen, wurde durch Arbeiten der Arbeitsgruppen um LIMBERG und DRIESS beleuchtet und in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[102] **23** reagierte in Abwesenheit von weiteren Donatoren mit Lachgas unter Bildung des homodinuklearen Hydroxido-Nickel(II)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$, **25**. In der Molekülstruktur von **25** sind die Nickelatome bemerkenswerterweise strukturell inäquivalent und befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen bzw. einer verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsumgebung. DRIESS und Mitarbeiter postulierten die intermediäre Bildung eines Oxido-Nickelkomplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{III}})(\text{O}^{2-})]$ bzw. $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{O}^-)]$, **26**, wobei ungeklärt blieb, ob es sich um einen Oxido-Nickel(III)- oder einen Oxyl-Nickel(II)-Komplex handelte, und ob β -Diketiminatoliganden Nickel(III)-Einheiten überhaupt stabilisieren könnten (siehe Abschnitt 2.1.2). Zweifellos wäre **26** sehr reaktiv und in der Lage, Wasserstoffatome aus der Umgebung zu abstrahieren, was die Bildung von **25** erklären würde (siehe Abbildung 2.10).^[98,102]

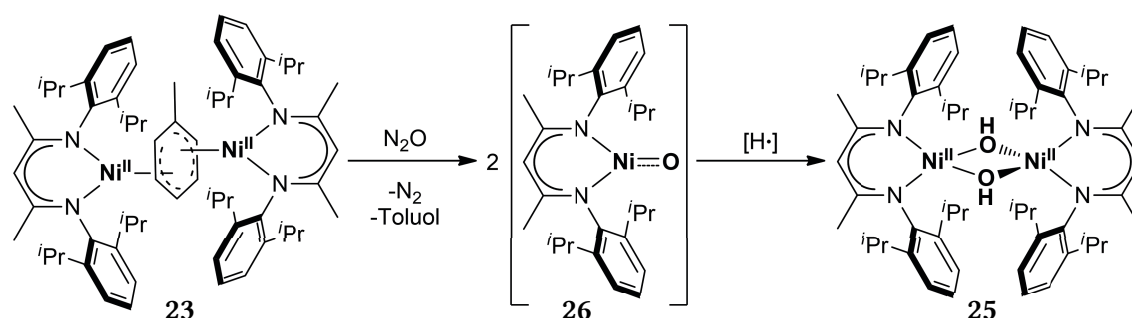


Abbildung 2.10 Die Reaktion von **23** mit N_2O . Die Bildung des Hydroxido-Nickel(II)-Komplexes, **25**, verläuft vermutlich über einen kurzlebigen Oxido- bzw. Oxyl-Nickelkomplex, **26**.

Mit Disauerstoff reagierte **23** unter Ausbildung eines Superoxido-Nickel(II)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{O}_2)]$, **27**, bei dem das Nickelatom quadratisch-planar koordiniert ist.^[98] Mit Triphenylphosphan konnte **27** unter Sauerstoffatomabstraktion, möglicherweise ebenfalls über intermediäres **26**, zu **25** umgesetzt werden. **27** verhielt sich gegenüber Alkanen, Alkenen,

Sulfiden, Aldehyden oder Substraten mit schwachen C–H-Bindungen unreaktiv, war aber in der Lage, O–H- und N–H-Bindungen externer Substrate zu oxidieren (siehe Abbildung 2.11).^[104] Zudem wurde eine für Superoxido-Metallkomplexe sehr seltene Dioxygenase-Reaktivität von **27** in Kontakt mit Phenolen beobachtet, wobei als Begleitprodukt abermals **26** postuliert wurde. Der β -Diketiminatoligand war in **27** bei längerer Lagerung in Toluol nicht oxidationsstabil (10% Umsatz nach fünf Tagen). Es wurde eine nicht näher untersuchte, intramolekulare Oxygenierung der C–H-Bindung einer *iso*-Propylgruppe am Di-*iso*-propylphenylrest des verwendeten β -Diketiminatoliganden in **27** beobachtet.^[104]

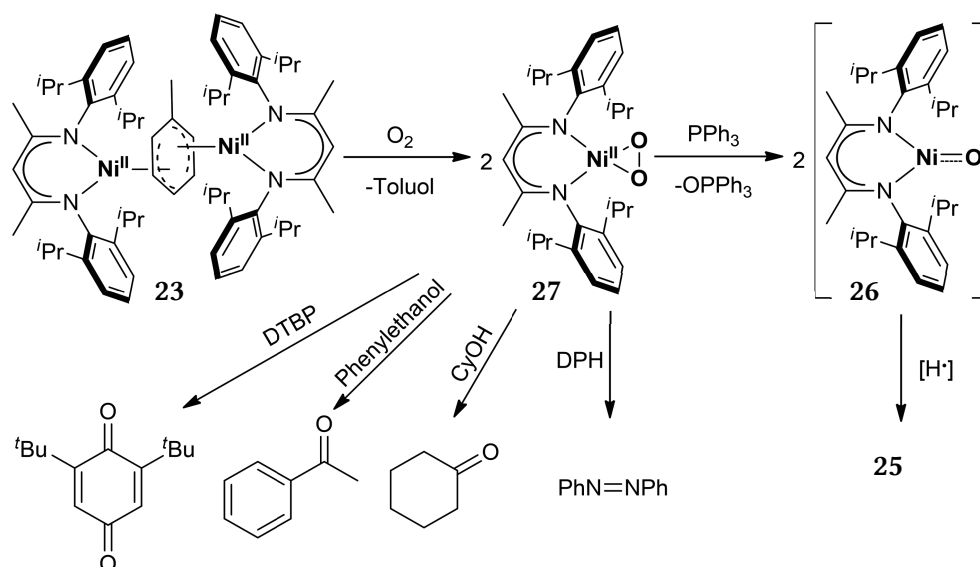


Abbildung 2.11 Die Aktivierung von Disauerstoff an **23**. Der entstandene quadratisch planare Superoxido-Nickelkomplex **27** oxidiert O–H- und N–H-Bindungen externer Substrate. Mit PPh_3 kann der homodinukleare Hydroxido-Komplex **25** wahrscheinlich über den intermediär gebildeten Oxido-Komplex **26** erhalten werden. DTBP = 2,6-Di-*tert*-Butylphenol; DPH = 1,2-Diphenylhydrazin.

Bemerkenswerterweise konnte der Superoxido-Ligand in **27** mit externen Reagenzien weiter reduziert werden. Bei Zugabe von Kalium zu einer THF-Lösung entstand der Peroxido-Nickel(II)-Komplex $[L^{Me_2}Ni^{II}(\mu-\eta^2-\eta^2-O_2)K(D)]$, **28** (D = THF oder 18-Krone-6): Der formal radikalische Superoxido-Ligand nahm ein durch Kalium geliefertes, weiteres Elektron auf (siehe Abbildung 2.12). Für **28** wurde bislang keine Reaktivität gegenüber externen organischen Substraten festgestellt. Wurde **28** jedoch mit dem β -Diketiminato-Zink-Komplex $[L^{Me_2}Zn^{II}(\mu-Cl)_2Li(THF)_3]$, **29**, zur Reaktion gebracht, kam es zur Spaltung der O–O-Bindung des Peroxido-Liganden. Als Intermediat wurde der Nickel(II)-Zink(II)-Komplex $[L^{Me_2}Ni^{II}(\mu-O)_2Zn^{II}L^{Me_2}]$, **30**, postuliert, dessen Oxido-Liganden Oxy-Charakter besitzen, sodass **30** äußerst reaktiv sein sollte. Nach Abstraktion von zwei vermutlich aus dem Lösemittel stammenden Wasserstoffatomen reagierte **30** zum heterobimetallischen Hydroxido-Nickel(II)-Zink(II)-Komplex $[L^{Me_2}Ni^{II}(\mu-OH)_2Zn^{II}L^{Me_2}]$, **31**, welcher isostrukturell zu **25** ist (siehe Abbildung 2.12).^[138,139] Nach der Umsetzung von **27** mit der Distickstoff-Eisen(II)-Verbindung **5**,

welche als Vorläuferverbindung für Eisen(I)-Komplexe dienen kann (siehe Abschnitt 2.1.3), konnte der heterobimetallische Nickel(II)-Eisen(II)-Komplex $[L^{Me_2}Ni^{II}(\mu-OH)(\mu-OR^L)Fe^{II}L^{tBu}]$, **32** (OR^L =Alkoxido-Rest des L^{Me_2} -Liganden), erhalten werden.^[99,103] Die Bildung von **32** kann erklärt werden, wenn man annimmt, dass sich zunächst ein Dioxido-Nickel(III)-Eisen(III)-Intermediat $[L^{Me_2}Ni^{III}(\mu-O)_2Fe^{III}L^{tBu}]$, **33**, bildete, welches dann eine C–H-Bindung einer *iso*-Propylgruppe am Di-*iso*-propylphenylrest des L^{Me_2} -Liganden oxygenierte, sodass ein verbrückender Alkoxido-Ligand entstand (siehe Abbildung 2.12). **33** erinnert an das bereits beschriebene Intermediat **31**. **33** war laut DRIESS und Mitarbeitern im Vergleich mit dem intermediär für die Bildung von **31** postulierten Dioxyl-Komplex **30** weniger reaktiv, weil der Oxyl-Charakter geringer ist, zeichnete sich aber folglich durch eine höhere Selektivität aus.

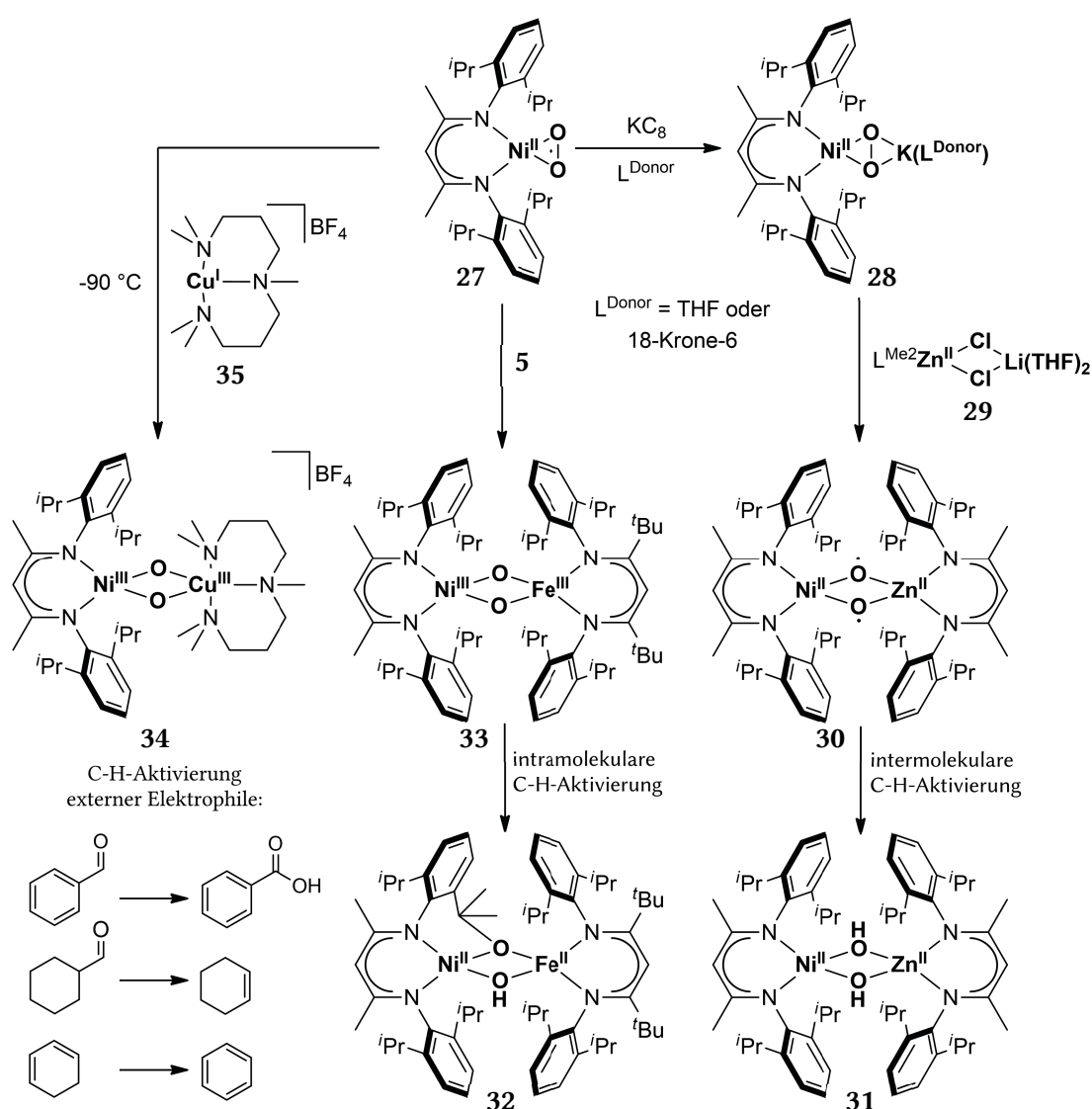


Abbildung 2.12 C–H-Bindungsaktivierungsvermögen heterobimetallischer Nickel-Metall-Komplexe. Der durch Reduktion des Superoxo-Komplexes **27** mit **35** gebildete, metastabile Nickel-Kupfer-Komplex **34** oxidiert externe Substrate. Dagegen reagiert der aus der Reduktion von **27** mit **5** stammende, intermediäre Oxo-Komplex **33** nur intramolekular. Der aus der Reduktion von **27** mit Kaliumgraphit erhaltene Peroxo-Komplex **28** reagiert mit dem Zink-Komplex **29** zu einem Dioxyl-Intermediat **30**, welches durch Wasserstoffatomabstraktion vom Solvenz zum Hydroxo-Komplex **31** weiterreagiert.

Eine ähnliche Strategie wurde von RAY und Mitarbeitern zur Darstellung des analogen Dioxido-Nickel(III)-Kupfer(III)-Komplexes $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Cu}^{\text{III}}\text{L}^{\text{MeAN}}]\text{BF}_4$, **34** ($\text{L}^{\text{MeAN}} = \text{N,N,N',N',N''}$ -Pentamethyldipropylentriamin), verfolgt.^[101,105] **27** wurde in Dichlormethan gelöst und bei -90°C mit dem Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\text{L}^{\text{MeAN}})]\text{BF}_4$, **35**, umgesetzt. Es entstand die metastabile Verbindung **34**. Bei **34** handelte es sich um einen äußerst reaktiven Komplex: **34** geht Deformylierungsreaktionen z. B. mit Cyclohexylaldehyd ein und oxidiert C–H- und O–H-Bindungen. **34** reagiert allerdings nicht mit Triphenylphosphan. RAY und Mitarbeiter schlussfolgerten daher, dass **34** nukleophile Oxidationen bevorzugt. Dies ist insofern bemerkenswert, als dass hochvalente Oxido-Metallkomplexe typischerweise elektrophile Oxidationsmittel darstellen.^[173]

Auch die anderen Chalkogene lassen sich mit reduzierten β -Diketiminato-Nickelkomplexen umsetzen (siehe Abbildung 2.13). Die Reaktion von **23** und elementarem Schwefel führte zu einem zu **27** isostrukturellen *side-on* Supersulfido-Nickelkomplex $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}(\eta^2\text{-S}_2)]$, **36**, der im Festkörper unter Ausbildung einer 4-Zentren-2-Elektronen-Bindung zu einem homodinuklearen Nickel(II)-Komplex mit einem $[\text{S}_4]$ -Ring als verbrückender Einheit $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-S}_4)]$, **37**, dimerisierte.^[174] Durch Umsetzung von **36** bzw. **37** mit Triphenylphosphan oder **23** ließ sich der Persulfido-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}\eta^2\text{-S}_2)]$, **38**, generieren, welcher an **28** erinnert, aber nicht durch Wasserstoffabstraktion zum entsprechenden Hydrosulfido-Komplex reagierte.^[174] Wurde

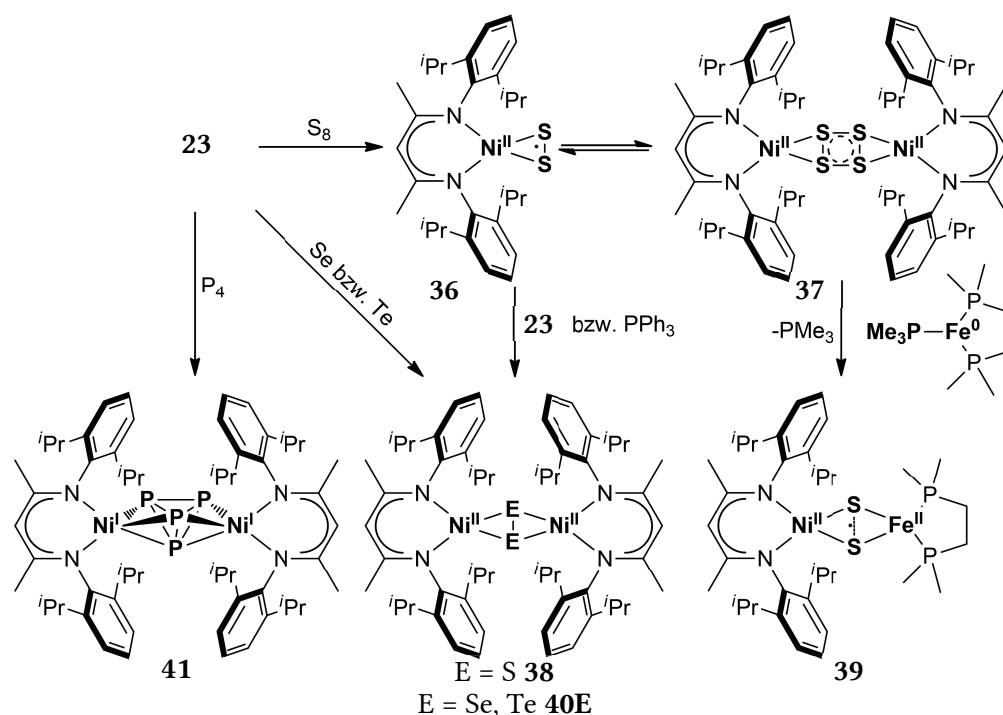


Abbildung 2.13 Die Reaktion von **23** mit elementaren Chalkogenen und Phosphor. Bei der Umsetzung mit Schwefel entstand der Supersulfido-Komplex **36**, der mit seinem Dimer **37** im Gleichgewicht vorlag. **36** konnte mit einem Eisen(0)-Komplex zum heterobimetallischen Subsulfido-Komplex **39** umgesetzt werden. Durch Umsetzung von **23** mit Selen und Tellur sind die Perchalkogenido-Komplexe **40** zugänglich, deren Persulfido-Analogen aus **36** und **23** hergestellt werden konnte. Die Reaktion mit weißem Phosphor führt zum Nickel(I)-Komplex **41**.

36 bzw. **37** mit $[(\text{dmpe})\text{Fe}^0\text{PMe}_3]$ ($\text{dmpe} = 1,2\text{-Bis(dimethylphosphino)-ethan}$) umgesetzt, entstand der heterobimetallische Komplex $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}((\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-S}_2)\text{Fe}^{\text{II}}(\text{dmpe}))]$, **39**, der einen Subsulfido-Liganden $[\text{S}_2^{3-}]$ enthält.^[120] Über die Aktivierung von elementarem Selen bzw. Tellur an **23** wurde ebenfalls berichtet: In Abwesenheit von Lewis-Basen und π -Donatoren wurden die Perselenido- und Pertellurido-Nickel(II)-Komplexe $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-E}_2)]$, **40** ($\text{E} = \text{Se, Te}$), erhalten.^[175] Weißer Phosphor wurde durch **23** nicht aktiviert. Es entstand der Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\eta^3\text{-P}_4)]$, **41**, bei dem der verbrückende $[\text{P}_4]$ -Ligand nicht durch die Nickel(I)-Atome reduziert wurde.^[140,176]

In diesem Abschnitt wurde die Eignung von **23** zur Aktivierung von kleinen Molekülen belegt. **23** zeigt allerdings keine Reaktion gegenüber sehr schwach koordinierenden Verbindungen – wie zum Beispiel Distickstoff oder Diwasserstoff. Analoge β -Diketiminato-Eisen(I)-Komplexe aktivieren dagegen Distickstoff (siehe Abschnitt 2.1.3). Im folgenden Abschnitt wird die Synthese von reduzierten Nickelkomplexen, die Lewis-saurer als **23** sind, und mit H_2 und N_2 reagieren können, beschrieben.

2.2.2.3 Aktivierung von Diwasserstoff und Distickstoff an Lewis-sauren, reduzierten Nickelkomplexen

LIMBERG und Mitarbeitern gelang die Aktivierung von N_2 und H_2 unter Verwendung von reduzierten, L^{Me_2} -Nickelkomplexen, nachdem es gelungen war, den verbrückenden Toluolliganden in **23** durch weniger Lewis-basische Liganden zu ersetzen.^[132,137,168] Nach der Reduktion des zu **14** isostrukturellen Bromido-Nickel(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$, **42**, mit Kaliumgraphit in Diethylether konnte der Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu_3\text{-Br})_2\{\text{Li}(\text{THF})\}_2]$, **43**, bei dem zwei Nickelatome über ein neutrales $[\text{Li}_2\text{Br}_2]$ -Fragment verbrückt sind, isoliert werden. Bei mehrtägiger Lagerung von **43** bildete sich der dimere Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}})_2]$, **44**, in dem die in einer L^{Me_2} -Bindungstasche befindlichen Nickel(I)-Ionen einen Arylsubstituenten einer weiteren $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}}]$ -Einheit in einem η^2 -Bindungsmodus koordinieren.^[137] **44** konnte ebenfalls durch Reduktion des homodinuklearen Nickel(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2]$, **45**, mit KC_8 in Diethylether erhalten werden. Anders als **23** sind **43** und **44** in der Lage, Distickstoff und Diwasserstoff zu koordinieren: In *n*-Hexan reagierten beide Verbindungen mit N_2 zum Distickstoff-Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, **46**.^[135] In Kontakt mit Diwasserstoff erfolgte die Bildung des Hydrido-Nickel(II)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})_2]$, **47**, (siehe Abbildung 2.14), der auch durch Umsetzung von **45** mit $\text{K}(\text{HBEt}_3)$ dargestellt werden konnte.^[132] Wie **23** reagierte **47** gegenüber Elektronenpaardonatoren als Quelle für Nickel(I)-Komplexe: Die Reaktion von **47** mit Toluol, Propionitril und Dimethylaminopyridin (dmap) führte unter reduktiver Eliminierung von Diwasserstoff zu den entsprechenden Donatorverbindungen, **23**, **24EtCN** und **24dmap**.^[132]

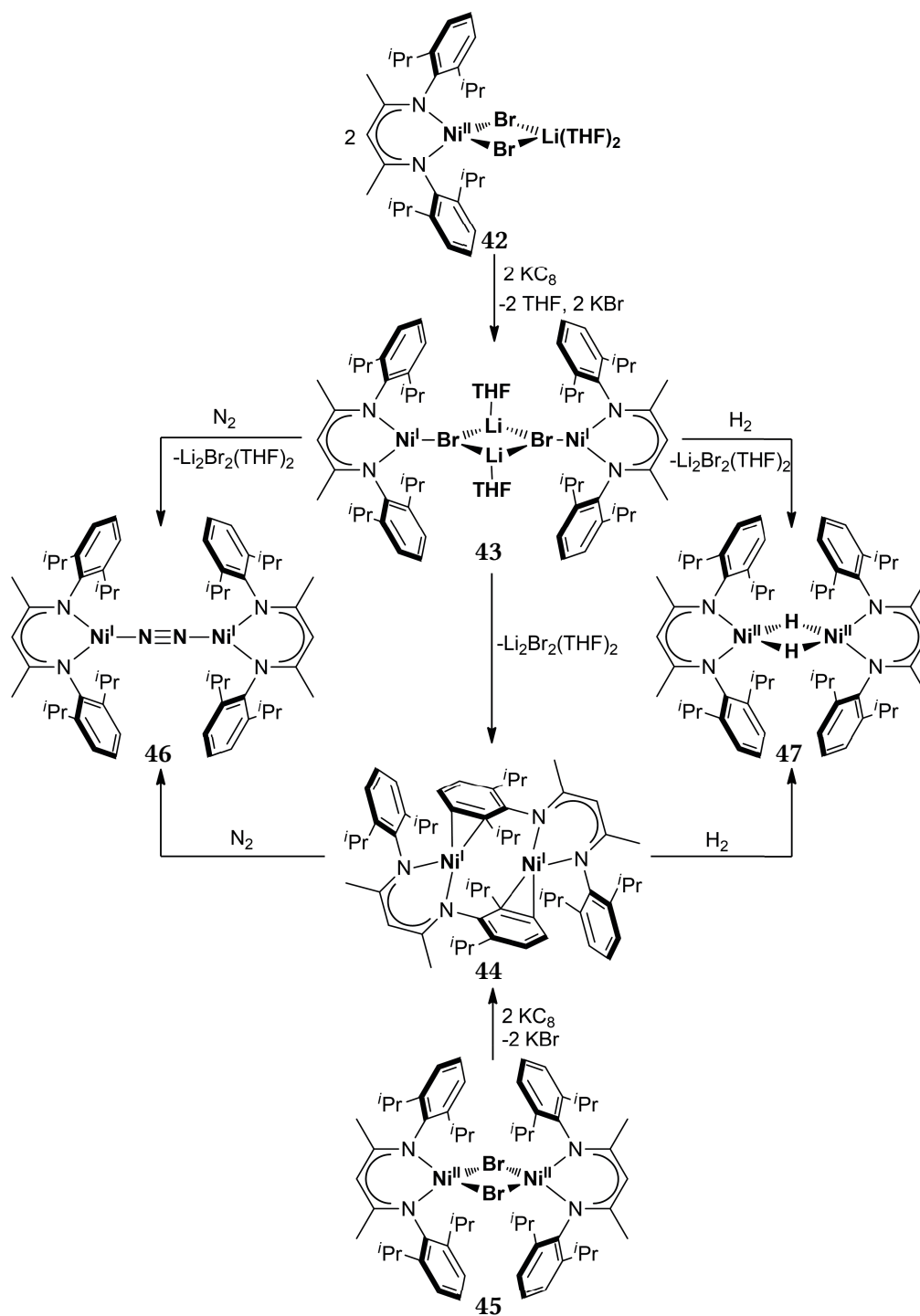


Abbildung 2.14 Distickstoff- und Diwasserstoffaktivierung an Lewis-sauren Nickel(I)-Komplexen. Durch Reduktion des Nickel(II)-Vorläufers **42** mit Kaliumgraphit entsteht der Nickel(I)-Komplex **43**, der in benzolischer Lösung langsam zum Nickel(I)-Komplex **44** weiterreagiert. **44** kann auch direkt durch Reduktion des homodinuklearen Nickel(II)-Komplexes **45** dargestellt werden. Sowohl **43** als auch **44** aktivieren Distickstoff unter Bildung des Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes **46**. Mit Diwasserstoff reagieren sie zu dem Hydrido-Nickel(II)-Komplex **47**.

Der Hydrido-Nickel(II)-Komplex **47** konnte weiter reduziert werden (siehe Abbildung 2.15). Bei Umsetzung mit einer stöchiometrischen Menge KC_8 wurde der gemischtvalente Komplex $\text{K}[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-H})_2]$, **48**, gebildet, in dem ein Nickel(I)- und ein Nickel(II)-Atom von zwei Hydrido-Liganden verbrückt werden. Wurden zwei Äquivalente KC_8 zur Reduktion von **47**

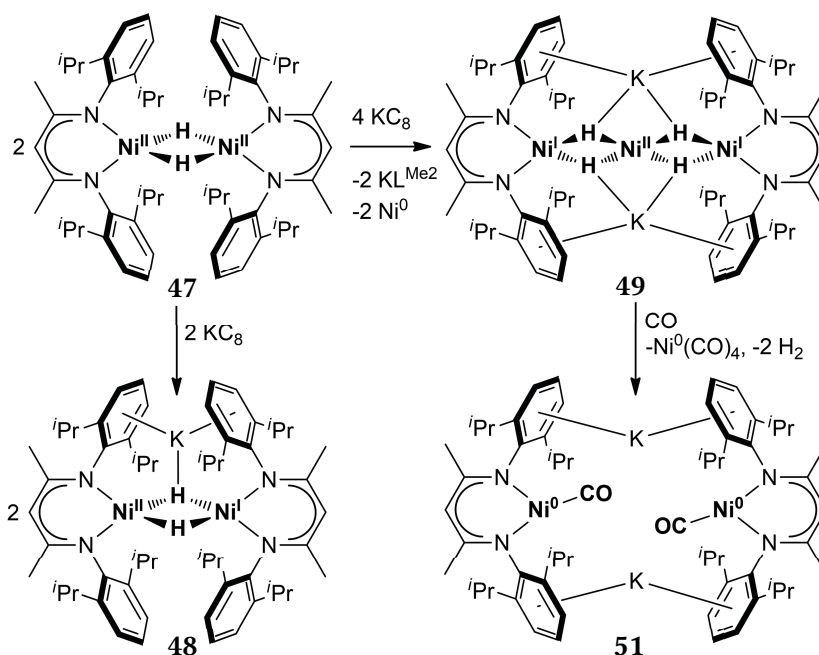


Abbildung 2.15 Die Reduktion von **47** mit Kaliumgraphit führt in einer äquimolaren Reaktion zu **48**. Wird ein Überschuss eingesetzt, entsteht der ungewöhnliche Nickelkomplex **49**, der mit Kohlenstoffmonoxid den Nickel(0)-Komplex **51** bildet.

verwendet, entstand der gemischtvalente Nickelkomplex $K_2[(L^{Me2}Ni^I)(\mu-H)_2Ni^{II}(\mu-H)_2Ni^I L^{Me2}]$, **49**, mit einer ungewöhnlichen, verbrückenden $[Ni^{II}H_4]^{2-}$ -Einheit. Wurde **49** mit Thalliumtriflat einfach oxidiert, bildete sich neben elementarem Thallium der gemischtvalente Nickelkomplex $K[(L^{Me2}Ni)(\mu-H)_2Ni(\mu-H)_2Ni L^{Me2}]$, **50**, bei dem das zentrale $[Ni^{II}H_4]^{2-}$ -Fragment intakt blieb. Wie der Toluol-Nickel(II)-Komplex **23** und der Hydrido-Nickel(II)-Komplex **47** war auch **49** reaktiv gegenüber Elektronenpaardonatoren. Während die Nickel(II)-Verbindungen **23** und **47** in Kontakt mit Elektronenpaardonatoren Nickel(II)-Komplexe bildeten, fungierte **49** als ein Vorläufer von Nickel(0)-Komplexen: So führte die Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid nach reduktiver Eliminierung von zwei Äquivalenten Diwasserstoff und Nickeltetracarbonyl $[Ni^0(CO)_4]$ schließlich zum Nickel(0)-Komplex $K_2[L^{Me2}Ni^0]_2(CO)_2$, **51**, mit terminalen Carbonylliganden. Die dimere Struktur von **51** wurde von den Kaliumionen vermittelt. Diese koordinierten an die jeweiligen Arylsubstituenten des L^{Me2} -Liganden.

Versuche zur Synthese von monomeren Hydrido-Nickelkomplexen unter Verwendung des sterisch anspruchsvolleren L^{tBu} -Liganden führten in einer Distickstoffatmosphäre zur Isolierung eines Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$, **52** (siehe Abbildung 2.16).^[133,134] Ausgehend von monomerem **20** wurde nach der Reaktion mit $K[HBEt_3]$ statt des erwarteten Hydrido-Nickel(II)-Komplexes $[L^{tBu}Ni^{II}H]$, **53**, **52** isoliert. **52** entstand vermutlich nach Wasserstoffeliminierung ausgehend von **53**. **52** konnte ebenfalls durch Reduktion von **20** unter Verwendung von KC₈ in Gegenwart von Distickstoff dargestellt werden. Ungewöhnlicherweise war der Distickstoffligand von **52** in Einelektronenschritten weiter reduzierbar: Die Reaktion mit einem weiteren Äquivalent Kaliumgraphit führte zum einfach reduzierten Distickstoff-

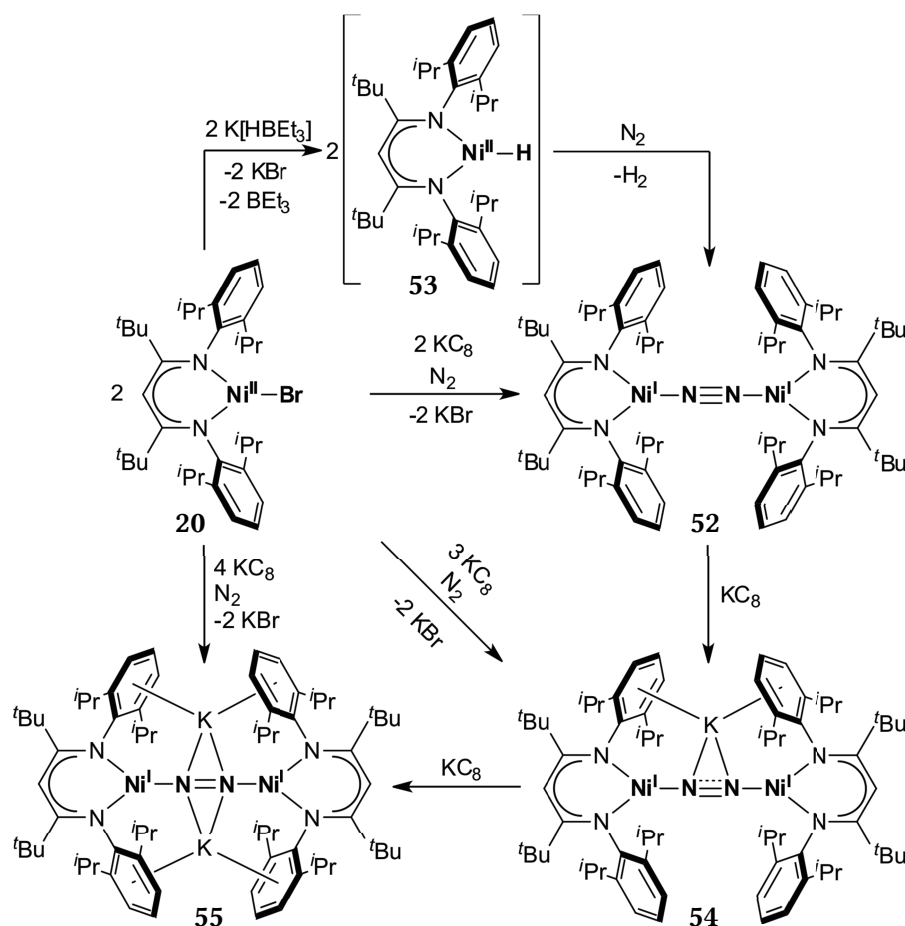


Abbildung 2.16 Die Aktivierung von Distickstoff an reduzierten Nickelkomplexen mit sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatoliganden. Durch Reduktion von **20** mit $\text{K}[\text{HB}(\text{Et})_3]$ wurde in Gegenwart von Distickstoff über den Hydrido-Komplex **53** der N_2 -Nickelkomplex **52** gebildet. Durch Reduktion von **20** mit KC_8 in Gegenwart von N_2 konnte **52** ebenfalls erhalten werden. Durch Reaktion von **52** mit ein bzw. zwei Äquivalenten KC_8 waren die einfach bzw. zweifach reduzierte Distickstoff-Komplexe **54** bzw. **55** zugänglich.

Nickelkomplex $\text{K}[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, **54**, der nach Reduktion mit einem weiteren Äquivalent KC_8 den zweifach reduzierten Distickstoff-Nickelkomplex $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$, **55**, bildete. Die in **54** und **55** im Vergleich zu **52** zusätzlich vorhandenen Elektronen sind laut den Resultaten von DFT-Rechnungen auf den Distickstoffliganden von **54** bzw. **55** lokalisiert. Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse bestätigten die daraus abgeleitete N–N-Bindungsschwächung. Durch die Synthese der $[\text{Na},\text{K}]$ - und $[\text{Na},\text{Na}]$ -Derivate von **55** konnte gezeigt werden, dass die Natur der Alkalimetallionen keinen signifikanten Einfluss auf den Aktivierungsgrad des Distickstoffliganden hat.^[119] **55** ist isostrukturell zu der entsprechenden Eisenverbindung **8**, wenngleich sich der Aktivierungsgrad des N_2 -Liganden signifikant unterschied: So zeigte der Distickstoffligand im Eisen(II)-Komplex **5** bereits Diazencharakter, während dies in **55** erst nach Reduktion mit zwei weiteren Reduktionsäquivalenten der Fall war. Ein Eisenanalogon von **54** existiert nicht.^[168] Wurde **20** in Abwesenheit von Distickstoff und anderen Elektronenpaardonatoren mit Kaliumgraphit in *n*-Hexan umgesetzt, bildete sich ein unlöslicher orangefarbener Feststoff. PFIRRMANN postulierte, dass es sich dabei um den nicht

näher charakterisierten Nickel(I)-Komplex $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$, **56** ($x > 1$), handelte, der zu **43** isostrukturell sein könnte. Grund für diese Annahme war, dass **56** in Gegenwart von Distickstoff **52** bildete.^[168] Die Reaktivität von **52** und **55** wurde in weiterführenden Arbeiten der Arbeitsgruppe um LIMBERG untersucht (siehe Abbildung 2.17).

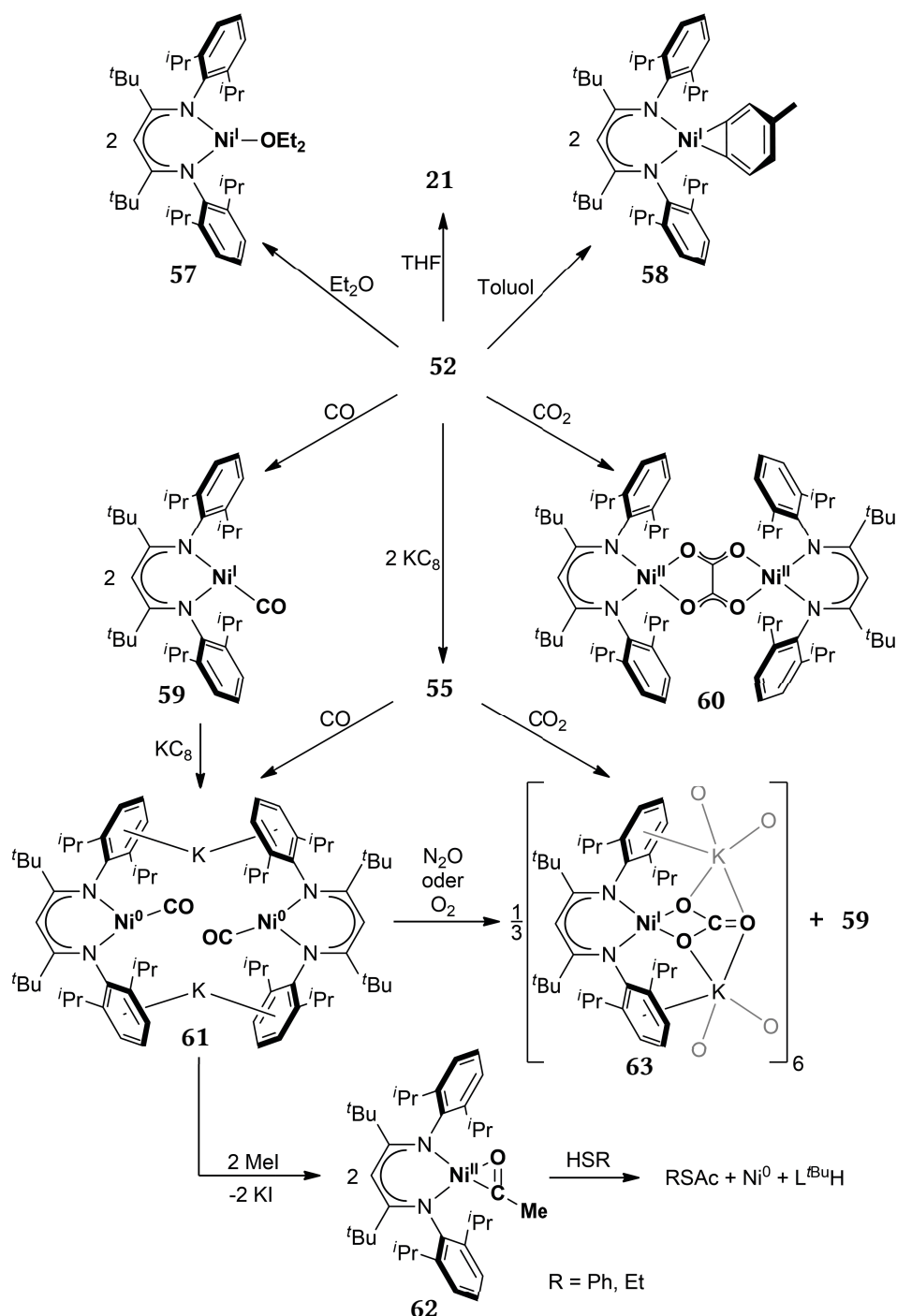


Abbildung 2.17 Die Reaktivität der Distickstoff-Nickelkomplexe **52** und **55**. Gegenüber Diethylether, THF und Toluol reagierte **52** unter Freisetzung von Distickstoff zu **57**, **21** und **58**. Mit Kohlenstoffoxiden bildete **52** die Komplexe **59** und **60**. Der zweifach reduzierte Distickstoff-Nickelkomplex **55** reagierte mit CO ebenfalls unter Verlust des N_2 -Liganden zum Carbonyl-Nickel(0)-Komplex **61**, der wiederum mit O_2 bzw. N_2O zu dem hexameren Carbonat-Komplex **63** oxidiert werden konnte. **55** reagierte mit CO_2 zu **63** und **59**. **61** konnte mit Methyljodid zum Acetyl-Komplex **62** umgesetzt werden, welcher in Gegenwart von Thiolen entsprechende Acetylthioester freisetzte.

Der N_2 -Ligand in **52** ist labil gebunden, was im Einklang mit seinem niedrigen Aktivierungsgrad steht. So reagierte **52** mit THF, Diethylether, Toluol und Kohlenstoffmonoxid zu den entsprechenden Addukt-Nickel(I)-Komplexen **21**, $[L^{tBu}Ni^I(OEt_2)]$, **57**, $[L^{tBu}Ni^I(\eta^2\text{-Toluol})]$, **58**, und $[L^{tBu}Ni^I(CO)]$, **59**.^[119,168] **52** fungierte also genau wie die Nickel(II)-Komplexe **23** und **47** sowie die Distickstoff und Diwasserstoff aktivierenden Nickel(I)-Komplexe **43** und **44** als Quelle für $[LNi^I]$ -Komplexfragmente. Nickel(I)-Komplexe sind starke Reduktionsmittel. HORN und LIMBERG zeigten, dass CO_2 von $[LNi^I]$ -Fragmenten reduziert werden kann: **52** bildet in Gegenwart von CO_2 den Oxalato-Nickel(II)-Komplex $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-}C_2O_4)]$, **60**, bei dem eine C–C-Bindung zwischen zwei CO_2 -Molekülen geknüpft worden war.^[126,167] Im Gegensatz zu **52** verhielt sich **55** gegenüber Elektronenpaardonatoren wie Benzol, Toluol, Diethylether und THF inert.^[168] Dies wird plausibel, wenn man die elektronische Situation in **55** betrachtet: Die Nickel(I)-Ionen in **55** sind durch einen N_2 -Liganden verbrückt, der Diazencharakter besitzt. Zur Freisetzung von N_2 muss also eine Reduktion der Nickel(I)-Ionen zu Nickel(0) erfolgen. Entsprechend reagierte **55** mit Kohlenstoffmonoxid zum Carbonyl-Nickel(0)-Komplex $K_2[(L^{tBu}Ni^0)_2(CO)_2]$, **61**. **55** ist also wie **49** eine Quelle für $[L^{tBu}Ni^0]^-$ -Komplexfragmente. **61** konnte alternativ auch ausgehend von **59** durch Reduktion mit Kaliumgraphit dargestellt werden.^[119] HORN et al. gelang die Funktionalisierung des stark aktivierten Carbonyl-Liganden in **61**: Nach Umsetzung mit Methyljodid wurde ein Aceto-Nickel(II)-Komplex $[L^{tBu}Ni^{II}Ac]$, **62**, gebildet, der mit Thiophenol zu Acetylphenylthioester unter gleichzeitiger Bildung des Ligandvorläufers $L^{tBu}H$ und von elementarem Nickel reagierte.^[118,124] Die Reaktion von **61** mit Disauerstoff bzw. Distickstoffmonoxid führte zu einem ungewöhnlichen, hexameren Carbonato-Nickel(II)-Komplex $K_6[(L^{tBu}Ni)_6(\eta^2\text{-}CO_3)_6]$, **63**.^[126,167] **63** stellt zudem ein Produkt der Reaktion von **55** mit CO_2 dar. Bei letzterer Reaktion entsteht neben anderen, nicht identifizierten Produkten auch **59**. Die Reaktionen von **57** mit Hydrazinen und Diazenen wurden von KÖTHE et al. untersucht und die Ergebnisse kürzlich in einem Review zusammengefasst.^[128–131]

3 Aufgabenstellung

FT-Gase wie SF₆ und NF₃ sind auch unter extremen Reaktionsbedingungen chemisch äußerst inert. Die Erforschung von Aktivierungsmöglichkeiten dieser Gase ist aus drei Gründen bedeutsam: (1) um die Grenzen ihrer Stabilität zu definieren, (2) um Wege für ihre Umwandlung zu finden, da sie die effizientesten Treibhausgase darstellen (siehe Abschnitt 1.4), und (3) um Wege für ihre gezielte Funktionalisierung in werthafte Verbindungen (wie z. B. RSF₅) zu eröffnen.

Für die Aktivierung kleiner Moleküle hat sich die Verwendung von reduzierten, koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen bewährt. Dabei waren β -Diketiminatoliganden für die Stabilisierung von reduzierten Nickelkomplexen besonders geeignet, wie in Arbeiten der Arbeitsgruppen von LIMBERG und DRIESS gezeigt wurde (siehe Abschnitt 2.2.2). Diese machten koordinativ ungesättigte Nickel(I)-Komplexe zugänglich, die auch mit sehr unreaktiven Substraten wie N₂O, N₂ oder H₂ Reaktionen eingingen.

Die Distickstoff-Nickelkomplexe $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ **52** und $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ **55** erwiesen sich ihrerseits als ausgezeichnete Vorläuferverbindungen für die Aktivierung kleiner Moleküle. In Gegenwart von CO und CO₂ wurde der Distickstoffligand verdrängt, und die dabei *in-situ* entstandenen $[LNi^I]$ - und $[LNi^0]^-$ -Komplexfragmente aktivierten die Kohlenstoffoxide, wodurch deren Funktionalisierung gelang.

Ziel dieser Arbeit war es, derartige Vorläuferverbindungen zur Aktivierung der sehr schwach bzw. nichtkoordinierenden FT-Gase SF₆ und NF₃ zu nutzen. Da die Chemie von SF₆ und NF₃ in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen nahezu unerforscht ist (siehe Abschnitt 1.4), sollte ferner geklärt werden, wie der Mechanismus solcher Aktivierungsreaktionen verläuft. Des Weiteren sollte auch die Distickstoffaktivierung an Nickel(I)-Komplexen näher untersucht werden: Einerseits sollte der Bildungsmechanismus von **52** aufgeklärt werden, andererseits sollte untersucht werden, ob eine kooperative Wechselwirkung von mehr als zwei Nickel(I)-Fragmenten zu einer stärkeren Distickstoffaktivierung führen könnte: HOLLAND und Mitarbeiter haben kürzlich gezeigt, dass die N–N-Bindung von N₂ an reduzierten Eisenkomplexfragmenten gespalten werden kann, und die Ergebnisse von DFT-Rechnungen haben gezeigt, dass die gleichzeitige Koordination von drei $[L^{Me7}Fe^I]$ -Fragmenten an ein N₂-Molekül der Schlüssel hierzu war (siehe Abschnitte 2.1.3 und 2.2.2.3). Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es schließlich, alternative Strategien zur Aktivierung von Substraten an Nickelkomplexen zu entwickeln. Bisher wurden in diesem Zusammenhang durch Reduktion von Nickel(II)-Komplexen reaktive, koordinativ ungesättigte Nickelkomplexfragmente $[LNi^I]$ und $[LNi^0]^-$ erzeugt, die mit Substraten reagierten (siehe Abschnitt 2.2.1 und 2.2.2). Im Rahmen dieser Arbeit sollte geprüft werden, ob koordinativ ungesättigte Nickel(II)-Komplexe $[LNi^{II}]^+$ generiert und für die Aktivierung kleiner Moleküle genutzt werden können.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese und Reaktivität von reduzierten β -Diketiminato-Nickelkomplexen

4.1.1 Darstellung von β -Diketiminato-Nickel(I)-Verbindungen

Das Potential von β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen zur Aktivierung kleiner Moleküle wurde im Abschnitt 2.2.2 am Beispiel der Aktivierung von N_2 , H_2 , und O_2 aufgezeigt. Der Abschnitt 4.1.1.1 behandelt nun die Darstellung von solchen Nickel(I)-Komplexen, und im Abschnitt 4.1.1.2 wird der Mechanismus der Bildung des Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes **52** diskutiert. Nachdem HOLLAND und Mitarbeiter kürzlich gezeigt haben, dass die N–N-Bindung von N_2 durch Kooperation von drei reduzierten Eisenkomplexfragmenten mit L^{Me7} -Liganden gespalten werden kann (siehe Abschnitte 2.1.3 und 2.2.2.3), wird im Abschnitt 4.1.1.3 schließlich näher darauf eingegangen, ob eine kooperative Wechselwirkung von mehr als zwei Nickel(I)-Komplexfragmenten ebenfalls zu einer stärkeren Distickstoffaktivierung führen könnte. Die sich daraus für die Aktivierung an kleinen Molekülen ergebenden Konsequenzen werden im Abschnitt 4.1.1.4 diskutiert.

4.1.1.1 Optimierung literaturbekannter Synthesen von β -Diketiminato-Nickelkomplexen

Um koordinativ ungesättigte β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexe darzustellen, bedarf es zunächst der Synthese geeigneter Nickel(II)-Vorläuferkomplexe, denn es existieren keine geeigneten Nickel(I)-Verbindungen, die man in direkten Metathesereaktion mit Salzen eines Ligandenvorläufers umsetzen könnte.^[177] In seltenen Fällen führte die Reaktion einer Nickel(0)-Verbindung mit einem Ligandenvorläufer zu Nickel(I)-Komplexen.^[178] Eine solche Synthesestrategie ist allerdings oftmals mit hohen Ausbeuteverlusten, bezogen auf den eingesetzten Metall- oder den Ligandenvorläufer, verknüpft. Die distickstoffaktivierenden Komplexe **52** und **55** können durch Reaktion des Bromido-Nickel(II)-Komplexes **20** mit einem geeigneten Reduktionsmittel wie Kaliumgraphit, Kaliumtriethylborhydrid $K[HB(Et)_3]$ oder Natrium generiert werden.^[168]

Die Synthese von **20** gelang nach PFIRRMANN et al. in moderater Ausbeute:^[133,134,168] **20** wurde durch Refluxieren des Ethylenglycoldimethylether-Bromido-Nickel(II)-Komplexes $NiBr_2 \cdot dme$ in Gegenwart des Lithiumsalzes des L^{tBu} -Ligandenvorläufers **19** in THF erzeugt. Nach 16 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert. Durch Übersichten mit Diethylether wurde kristallines **20** in 47%iger Ausbeute erhalten.^[168] Eine Steigerung dieser Ausbeute durch abermalige Kristallisation aus der Mutterlauge führte nicht zur Isolierung von reinem **20**, da unumgesetztes $Ni^{II}(THF)_xBr_2$

und $\text{Li}(\text{THF})_x\text{Br}$ ($x > 1$) im Zuge der beschriebenen Aufarbeitung nicht hinreichend entfernt werden konnten und dann kokristallisieren.^f In Anlehnung an die von HOLLAND und Mitarbeitern beschriebene Synthese des homodinuklearen Chlorido-Eisen(II)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Fe})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ wurde daher die Darstellung von **20** optimiert.^[179] Bei der Aufarbeitung des Rohproduktes der Reaktion von **19** und $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ wurde der dunkelgrüne Rückstand nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile für zwölf Stunden unter vermindertem Druck auf mindestens 110 °C erhitzt. Nach Extraktion mit Dichlormethan, Kristallisation und anschließenden, zusätzlichen Waschschritten konnte die Ausbeute von **20** durch mehrfaches Verwenden der Mutterlauge auf 74% gesteigert werden. **20** war bereits durch PFIRRMANN charakterisiert worden.^[168] Zusätzlich wurden im Rahmen dieser Arbeit NMR-spektroskopische Untersuchungen an **20** vorgenommen. In Benzol- d_6 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **20** paramagnetisch verschobene Resonanzen zwischen 40 und –150 ppm (siehe Abbildung 4.1).

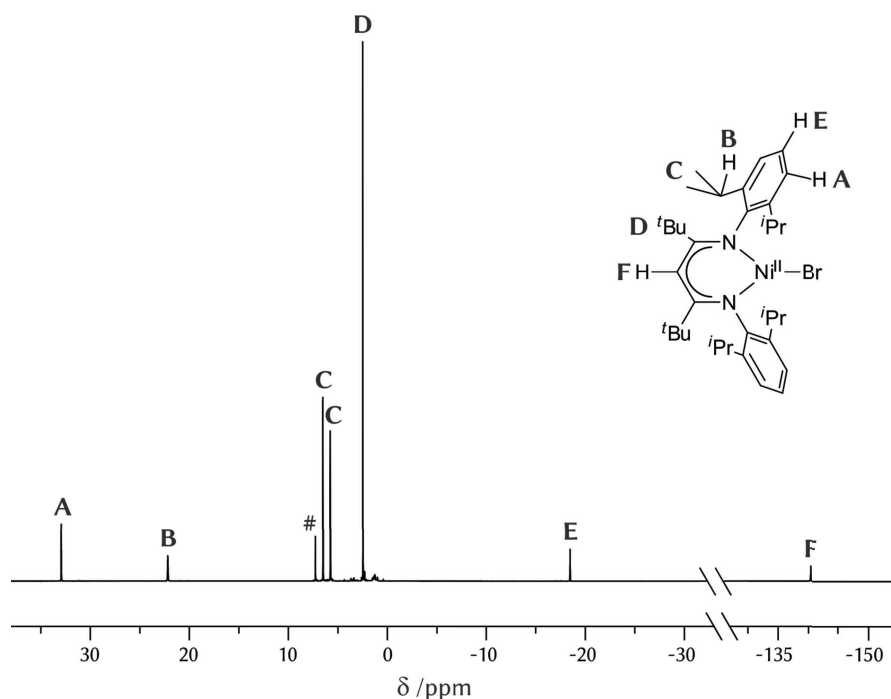


Abbildung 4.1 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) einer Lösung von **20** in Benzol- d_6 . Bei der mit # gekennzeichneten Resonanz handelt es sich um das Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels. Die mit A bis F gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den betreffenden Wasserstoffatomen von **20** her.

Durch relative Integration und nach Aufnahme eines $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrums konnten die Resonanzen den entsprechenden Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden zugeordnet

^f $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ ist zwar unlöslich in Dichlormethan, doch im Zuge der Reaktion mit **19** in THF sollte sich $\text{NiBr}_2(\text{THF})_x$ bilden, welches analog zu $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{THF})_x\text{Cl}_2$ in Dichlormethan löslich ist.

werden (siehe Abbildung 4.2).^g, [165,180,181] Die Resonanzen der *meta*-Aryl- und der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen lagen durch den Paramagnetismus von **20** weit außerhalb des für Protonenresonanzen üblicherweise beobachteten Bereichs und waren stark tieffeldverschoben. Hochfeldverschoben erschienen die Resonanzen der *para*-Aryl-Protonen sowie des in α -Position befindlichen Protons des Ligandenrückgrats. Die Resonanzen der *tert*-Butyl- bzw. der Methylgruppen der *iso*-Propylgruppen lagen im Bereich von 6.4 bis 2.3 ppm.

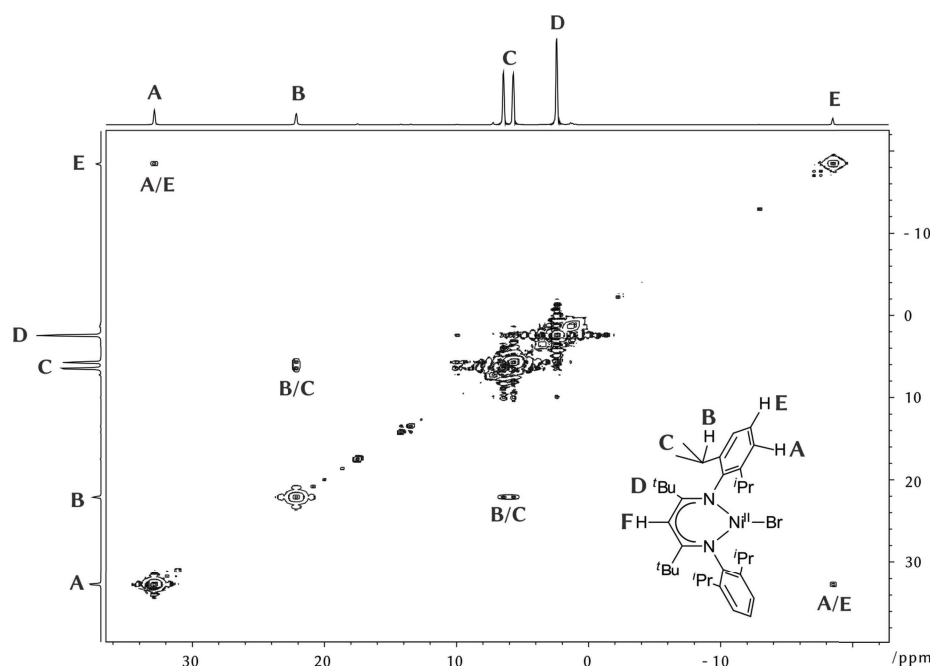


Abbildung 4.2 ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **20** gelöst in Benzol- d_6 . Die mit A bis F gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den betreffenden Wasserstoffatomen von **20** her. Die mit A/E bzw. B/C gekennzeichneten Kreuzsignale belegten eine vicinale Spin-Spin-Kopplung zwischen den Resonanzen der *meta*- und *para*-Arylprotonen sowie zwischen jenen der Methyl- und der Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen. Aufgrund der durch den Paramagnetismus von **20** verursachten Signalbreite konnten die Kopplungskonstanten nicht ermittelt werden.

Ausgehend von **20** waren **52** und **55** durch Reduktion mit Kaliumgraphit synthetisiert worden.^[168] Die Ausbeuten dieser Synthesen waren mit 38% bzw. 12% gering gewesen, was

^g Für den mit **20** verwandten Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**, $S = 1$) sowie gleichwohl für die Komplexe $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**4**, $S = 2$) und $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}]$ ($S = \frac{3}{2}$) konnte gezeigt werden, dass die Interpretation und Auswertung von NMR-Spektren möglich ist.^[165] Für **4** wurde beobachtet, dass die Breite der Signale mit der Relaxationszeit und die chemische Verschiebung mit dem Abstand zum paramagnetischen Zentrum korreliert. Dies wurde durch Relaxationszeitmessungen bestätigt, wo für alle Resonanzen vergleichbare Relaxationszeiten im Bereich von 1 ms gefunden wurden. Für **18** sind die Relaxationszeiten mit 10-20 ms noch größer. Eine Ursache solcher, für Resonanzen paramagnetischer Verbindungen langer Relaxationszeiten ist die verhältnismäßig große Distanz der Protonen des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden vom paramagnetischen Zentrum.^[165] Dieser Abstand hat wiederum zur Folge, dass beispielsweise die dipolare Kernrelaxation, welche durch die dipolare Wechselwirkung zwischen den Kern- und Elektronenmomenten hervorgerufen wird, einen kleineren Beitrag zur Kernrelaxation leistet, als es üblicherweise bei paramagnetischen Verbindungen der Fall ist:^[180,181] Die dipolare Kernrelaxation ist antiproportional zur sechsten Potenz des Metall-Kern-Abstands.^[180,181] Dieser relativ große Metall-Protonen-Abstand wird wiederum durch die Geometrie der untersuchten trigonal planaren $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Metallkomplexe vorgegeben und erscheint deshalb übertragbar auf $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}]$ -Komplexe ähnlicher Geometrie mit vergleichbaren magnetischen Momenten.

einerseits mit der hohen Reaktionsfreudigkeit dieser Verbindungen erklärt werden könnte,^[133,134,168] andererseits könnte die Verwendung von *n*-Hexan als Lösemittel ebenfalls zu Ausbeuteverlusten geführt haben: Die Sättigungskonzentration von **52** in *n*-Hexan beträgt 0.47 mM und jene von **55** 0.20 mM.^h Für die publizierte Synthese von **52** ausgehend von 300 mg **20** bedeutet dies, dass etwa 500 mL *n*-Hexan für eine vollständige Isolierung von **52** bei einem quantitativen Umsatz benötigt würden – welches Volumen tatsächlich verwendet wurde, wurde nicht angegeben.^[168] Um eine höhere Ausbeute zu erzielen und gleichzeitig den Einsatz großer Lösemittelmengen zu vermeiden, erschien ein Wechsel des Lösemittels vielversprechend. Es ergaben sich bezogen auf eine Optimierung der Synthesen von **52** und **55** ausgehend von **20** zwei Voraussetzungen dafür: (1) Ein infrage kommendes Lösemittel sollte das unpolare Produkt **52** besser als *n*-Hexan lösen. (2) Gleichzeitig sollte es schlechter an Nickel(I)-Ionen koordinieren als Distickstoff. Letzterer Punkt limitierte die Auswahl geeigneter Lösemittel entscheidend, da alle gängigen Sauerstoff- oder Stickstoffatome enthaltenden Lösemittel Lewis-basisch sind und deshalb Metallionen koordinieren können. Obwohl auch das π -Bindungssystem von Benzol mit N₂ um die Anbindung an das Nickel(I)-Ion konkurriert, gelang die Synthese von **52** in Benzol. Die Gründe dafür werden im nachfolgenden Abschnitt 4.1.1.2 besprochen, da hierfür mechanistische Betrachtungen zur Distickstoffaktivierung an Nickel(I)-Komplexen mit L^{*t*Bu}-Liganden notwendig sind. **52** konnte über die Reaktion in Benzol in 61%iger Ausbeute dargestellt werden. Dies stellte eine 23%ige Verbesserung im Vergleich zur Synthese in *n*-Hexan dar. Auch der reduzierte Distickstoff-Komplex **55** konnte in Benzol dargestellt und danach kristallin in einer Ausbeute von 58% isoliert werden. Dies entspricht einer Verfünffachung der vorher veröffentlichten Ausbeute.^[168]

4.1.1.2 *Der Mechanismus der Distickstoff-Aktivierung im Zuge der Reduktion von Nickel(II)-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen β -Diketiminatoliganden*

Legt man die Ergebnisse von mechanistischen Studien zur Bildung der Distickstoff-Eisenkomplexe **5** und **8K** durch HOLLAND und Mitarbeiter sowie die von PFIRRMANN gezogenen Schlüsse zur Bildung von **52** zugrunde, ist der Reaktionsmechanismus der Entstehung von **52** wie folgt zu formulieren (siehe Abbildung 4.3 und auch Abschnitt 2.1.3).^[145,168] Nach Reduktion von **20** wird in einem nicktkoordinierenden Lösemittel ein homodi- oder homopolynuklearer Kaliumbromid koordinierender Nickel(I)-Komplex $K_x[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_x]$, **56** ($x > 1$), gebildet. Werden Lewis-basische Moleküle zu **56** gegeben, entstehen die entsprechenden Addukt-Nickel(I)-Komplexe. Vermutlich bildet sich dabei zunächst eine Zwischenstufe aus, in der das

^h Die Sättigungskonzentrationen wurde im Rahmen dieser Arbeit durch Extraktion von 10 mg von **52** bzw. **55** mit 10 mL *n*-Hexan nach vierstündigem Rühren bei Raumtemperatur bestimmt. Die nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Extraktes bestimmte Masse betrug für **52** 5.4 mg und für **55** 2.5 mg.

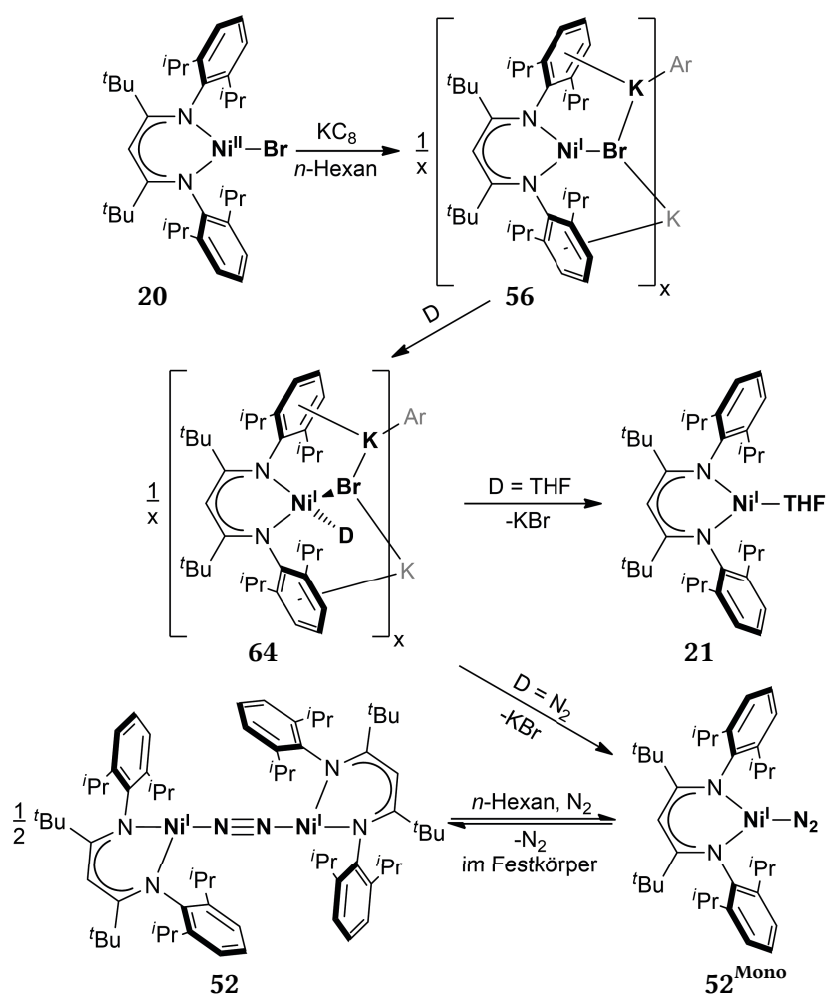


Abbildung 4.3 Abgeleiteter Mechanismus der Aktivierung von Distickstoff an β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen. Aus dem Nickel(II)-Komplex **20** entsteht nach Reduktion mit Kaliumgraphit der Nickel(I)-Komplex **56**. Wird **56** Lewis-Basen ausgesetzt, erfolgt über ein Intermediat **64-D**, beim das Nickelion tetraedrisch umgeben ist, im Falle von THF die Bildung des THF-Nickel(I)-Komplexes **21**. In Gegenwart von Distickstoff entsteht in Lösung zunächst der mononukleare Distickstoff-Komplex **52^{Mono}**, welcher im Festkörper als dinuklearer Komplex **52** vorliegt.

jeweilige Nickel(I)-Ion tetraedrisch vom Elektronenpaardonator, dem β -Diketiminatoliganden und formal dem Bromatom von Kaliumbromid koordiniert wird. Dieser Nickel(I)-Komplex $\text{K}_x[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_x\text{D}_x(\mu\text{-Br})_x]$, **64-D** ($\text{D} = \text{z. B. THF}$, $x > 1$), eliminiert anschließend Kaliumbromid, und es entsteht $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}\text{D}]$. In Gegenwart von beispielsweise THF erfolgt also die Bildung des THF-Nickel(I)-Komplexes **21** (siehe auch Abschnitt 2.2.2.3). HOLLAND et al. zeigen, dass Eisen(I)-Komplexe nur dann N_2 aktivieren können, wenn mehrere Eisen(I)-Ionen bei der Bindung des N_2 -Moleküls kooperieren (siehe auch Abschnitt 2.1.3).^[145] PFIRRMANN postulierte ebenfalls ein dinukleares Intermediat **56**, das mit N_2 reagiert.^[168] Ob ein Zusammenwirken zweier Nickel(I)-Zentren für die Distickstoffaktivierung notwendig war, wurde nicht diskutiert. PFIRRMANN zeigte aber, dass bei der ESR-Analyse einer Lösung von **52** in *n*-Hexan ein Signal detektiert werden konnte, während bei der ESR-spektroskopischen Analyse einer Feststoffprobe von **52** kein ESR-Signal beobachtet wurde. Daraus war zu folgern, dass **52** in Lösung als Monomer **52^{Mono}** vorliegt.^[133,134,168] Bei der Reaktion von **56** und Distickstoff wird also

vermutlich zunächst **64-N₂** gebildet. Nach Eliminierung von Kaliumbromid entsteht ein mononuklearer Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **52^{Mono}**. Nach Isolierung liegt **52^{Mono}** im Festkörper als dinuklearer Komplex **52** vor.

Hinweise auf die Bildung von **56** wurden bereits durch PFIRRMANN erhalten: Die Reaktion von **20** mit KC₈ führte in *n*-Hexan und Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren zur Bildung eines orangefarbenen Feststoffs.^[168] Dieser ließ sich nicht vom dabei gebildeten Graphit trennen, wodurch sich **56** weiterer Charakterisierung entzog.^[168] Mit Distickstoff reagierte **56** zu **52**.^[168] Ob **56** bzw. **52** gegenüber Benzol inert ist, wurde in früheren Arbeiten nicht untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde aber gezeigt, dass **52** und **55** in Benzol in guten Ausbeuten zugänglich waren (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Wurde **20** gelöst in Benzol in einer Argonatmosphäre mit Kaliumgraphit zur Reaktion gebracht, entstand ein schlecht löslicher orangefarbener Feststoff, der sich wie **56** nicht vom gleichfalls entstandenen Graphit abtrennen ließ und sich somit einer weiteren Charakterisierung entzog. Für diese Beobachtung gab es zwei Deutungsmöglichkeiten: (1) Es hatte sich dieselbe Verbindung wie in *n*-Hexan gebildet (**56**), die jedoch auch in Benzol schlecht löslich ist. (2) Es war ein Benzol-Nickel(I)-Komplex [(L^{*t*Bu}Ni^I)(C₆H₆)], **65**, entstanden, der in Benzol schlecht löslich ist. Im letzteren Fall müsste **52** in Benzol ebenfalls zu einem solchen Komplex reagieren, der dann aus Benzol ausfallen sollte. Entsprechend wurde **52** mit Benzol versetzt, wobei sich eine Lösung und keine Suspension bildete. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde eine IR-spektroskopische Analyse des erhaltenen rotbraunen Feststoffs durchgeführt. Das IR-Spektrum war identisch mit jenem von **52**. Entsprechend wurde geschlossen, dass sich bei der Reaktion von **20** mit KC₈ in Benzol **56** bildet und koordiniertes Kaliumbromid nicht durch Benzol verdrängt werden kann.

Um die Annahmen zur Struktur von **56** zu belegen, wurde die Syntheseroute von PFIRRMANN modifiziert.^[168] Anstelle von Kaliumgraphit wurde elementares Kalium verwendet. Dieses wurde im Überschuss in ein Reaktionsgefäß sublimiert und mit einer Lösung von **20** in *n*-Hexan versetzt. Nach einem Tag konnte eine Suspension eines amorphen, orangefarbenen Feststoffs, der im verwendeten *n*-Hexan schlecht löslich war, erhalten werden. Eine Trennung von unverbrauchtem Kalium war so nicht möglich, weswegen die Synthese von **56** weiter variiert wurde. **20** wurde in Gegenwart von Kalium zwei Stunden lang in *n*-Hexan auf 68 °C bzw. *n*-Heptan auf 98 °C erhitzt. Anschließend wurde die Temperatur auf 60 °C gesenkt. Die Temperatur wurde solange konstant gehalten, bis das oberhalb von 63 °C geschmolzene Kalium vollständig aggregiert war. Dies ermöglichte ein rasches, filtrationsloses Überführen der überstehenden Lösung (ca. 75% des Gesamtvolumens der Lösung) in ein vorgeheiztes zweites Gefäß unter Verwendung einer kurz zuvor erwärmten Transferkanüle. Nach jeweils 24 Stunden Lagerung der Lösung wurde die Temperatur um 10 K (*n*-Heptan) bzw. 20 K (*n*-Hexan) verringert, bis Raumtemperatur erreicht war. So konnten orangerote Kristalle in einer Ausbeute

von 37% (*n*-Heptan) bzw. 22% (*n*-Hexan) erhalten werden, die jeweils für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Synthese von **56** ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

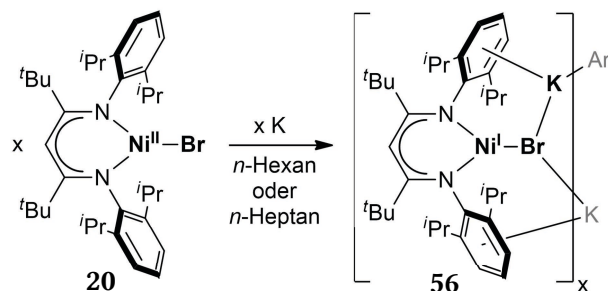


Abbildung 4.4 Synthese von **56** durch Reduktion von **20** mit elementarem Kalium.

Die anhand von Röntgenbeugungsexperimenten an einem aus *n*-Heptan gewonnenen Einkristall erhaltene Molekülstruktur ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

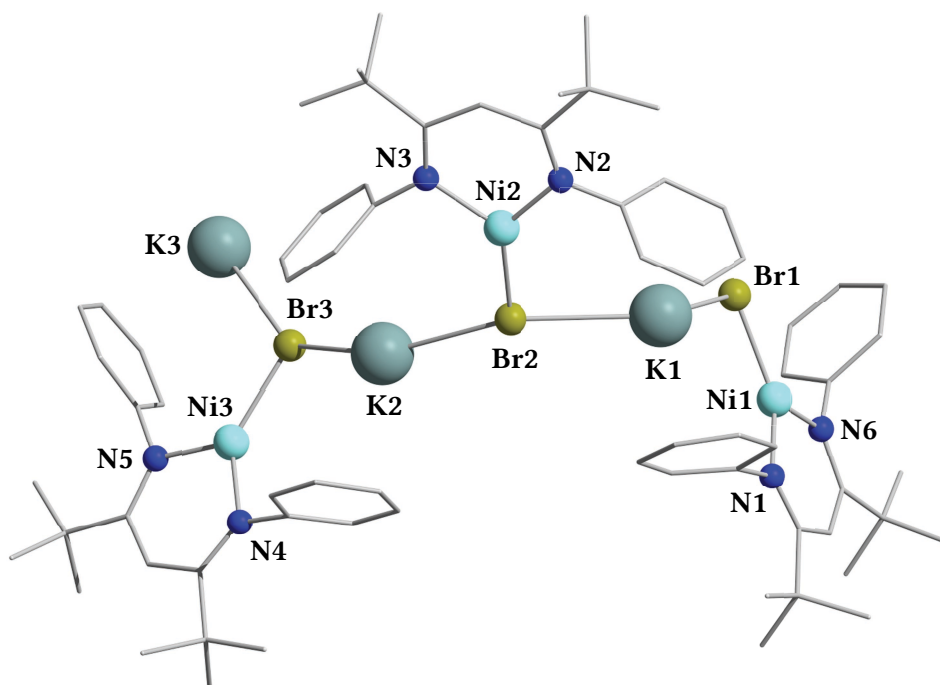


Abbildung 4.5 Molekülstruktur von **56** im Kristall. Ein halbes Lösemittelmolekül *n*-Heptan, Wasserstoffatome sowie die *iso*-Propylgruppen der N-Arylsubstituenten wurden zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1–N1 1.911(10), Ni1–N6 1.917(10), Ni2–N2 1.915(9), Ni2–N3 1.915(9), Ni3–N4 1.903(10), Ni3–N5 1.905(10), Ni1–Br1 2.3722(19), Ni2–Br2 2.3729(17), Ni3–Br3 2.3799(19), K1–Br1 3.168(3), K1–Br2 3.173(3), K2–Br2 3.182(3), K2–Br3 3.192(3), K3–Br3 3.183(3), K3–Br1' 3.166(3). Ausgewählte Atomabstände (Å): Ni1–Ni2 8.335(4), Ni2–Ni3 9.064(3). Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel (°): N1–Ni1–N6 99.9(4), N2–Ni2–N3 99.5(4), N4–Ni3–N5 99.1(4), N1–Ni1–Br1 132.6(3), N6–Ni1–Br1 127.5(3), N2–Ni2–Br2 133.5(3), N3–Ni2–Br2 126.9(3), N4–Ni3–Br3 134.4(3), N5–Ni3–Br3 126.4(3), Br1–K1–Br2 126.27(9), Br2–K2–Br3 152.27(12), Br1'–K3–Br3 122.62(10), N2–N3–N4–N5 127.5(6), N1–N2–N3–N6 87.6(6), N1–N4–N5–N6 21.0(6).

Die Molekülstruktur von **56** wird durch polymere Ketten geprägt, die aus drei diskreten Untereinheiten mit der formalen Konstitution $K[L^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}(\mu_3\text{-Br})]$ aufgebaut sind. Die Einheiten sind einerseits durch die direkte Wechselwirkung von Brom- und Kaliumatomen, sowie andererseits durch die Koordination von zwei Arylsubstituenten unterschiedlicher $[L^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ -Fragmente an die Kaliumatome verbunden (siehe Abbildung 4.6). Die Nickelatome sind trigonal-planar von den Stickstoffatomen des β -Diketiminatoliganden sowie durch ein Bromatom koordiniert (Summe der Bindungswinkel Ni1 $360.0(10)^\circ$, Ni2 $359.9(10)^\circ$ und Ni3 $359.9(10)^\circ$). Die zu erwartende T-Form (siehe Abschnitt 2.2.1) ist im Vergleich mit literaturbekannten Nickel(I)-Komplexen womöglich aufgrund der kettenförmigen Anordnung in **56** weniger stark ausgeprägt. So beträgt die Differenz des kleineren Bindungswinkels N–Ni–Br und des größeren Winkels N'–Ni–Br im dimeren, Lithiumbromid koordinierenden Nickel(I)-Komplex **43** mehr als $32.5(3)^\circ$, während diese Differenz in **56** lediglich zwischen $5.1(6)^\circ$ und $8.0(6)^\circ$ liegt.^[119,168] Üblicherweise werden in T-förmigen Nickel(I)-Komplexen Differenzen von über 45° beobachtet. Nur im Falle der Komplexe **51**, **55** und **61**, in denen die Nickelzentren formal in der Oxidationsstufe 0 vorliegen, sowie im THF-Nickel(I)-Komplex **21** wurden ähnlich geringe Differenzen nachgewiesen. Die Koordinationsumgebung der Nickelionen in **56** kann am besten als Y-förmig beschrieben werden.^[118,119,124,132–134,167,168] Die Nickel-Stickstoffabstände ($1.903(10)$ – $1.917(10)$ Å) sind vergleichbar mit denjenigen bekannter β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexe (z. B. **21**: 1.876 – 1.882 Å und **55**: $1.931(5)$ – $1.933(4)$ Å).^[133,134,165,168] Der Nickel-Brom-Abstand ist mit durchschnittlich $2.375(6)$ Å im Vergleich zu $2.3652(10)$ Å in **43** vergrößert. Die an das Nickelzentrum koordinierenden Bromatome werden zusätzlich von jeweils zwei Kaliumatomen umgeben, sodass eine verzerrt trigonal-planare Anordnung der nächsten Nachbaratome resultiert. Der Abstand zu der durch das Nickelatom und die beiden Kaliumatome definierten Ebene beträgt zwischen $0.317(3)$ Å und $0.439(3)$ Å. Der durchschnittliche K–Br-Abstand ($3.174(9)$ Å) ist geringer als die Summe der Ionenradien der an der Bindung beteiligten Atome (3.35 Å).^[39] Die Kaliumatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Koordinationsumgebung, die von den Bromatomen und durch die Wechselwirkung mit den aromatischen Resten definiert wird. Die Kation- π -Wechselwirkung mit den aromatischen Resten ist, anders als beispielsweise in **54** und **55**, versetzt:^[132,133,168] Die Abstände zwischen den Kaliumatomen und den jeweiligen nächstgelegenen *para*- bzw. einem *meta*-Kohlenstoffatomen liegen zwischen $3.058(13)$ – $3.29(2)$ Å, während die Abstände zu den anderen aromatischen Kohlenstoffatomen $3.311(12)$ Å nicht unterschreiten. Entsprechend handelt es sich um eine η^2 -Kation- π -Wechselwirkung.^[182] Die Nickel-Nickel-Abstände sind mit $8.335(4)$ bzw. $9.064(3)$ Å größer als jene in **43**.

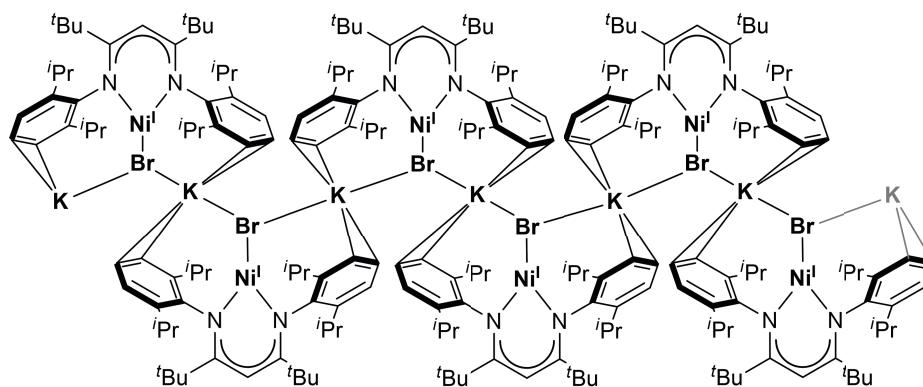


Abbildung 4.6 Schematische Darstellung der kettenförmigen Polymere in Kristallen von **56**.

Beim Auflösen von **56** brechen die in Abbildung 4.6 gezeigten Ketten vermutlich auf, und es bilden sich Oligomere. Hinweise auf deren Existenz konnten durch die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die aus *n*-Hexan gewonnen werden konnten, erhalten werden. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Es wird deutlich, dass sechs $[L^{tBu}Ni^I Br]^-$ -Einheiten über sechs Kaliumkationen verbunden werden, so dass sich ein Hexamer bildet.

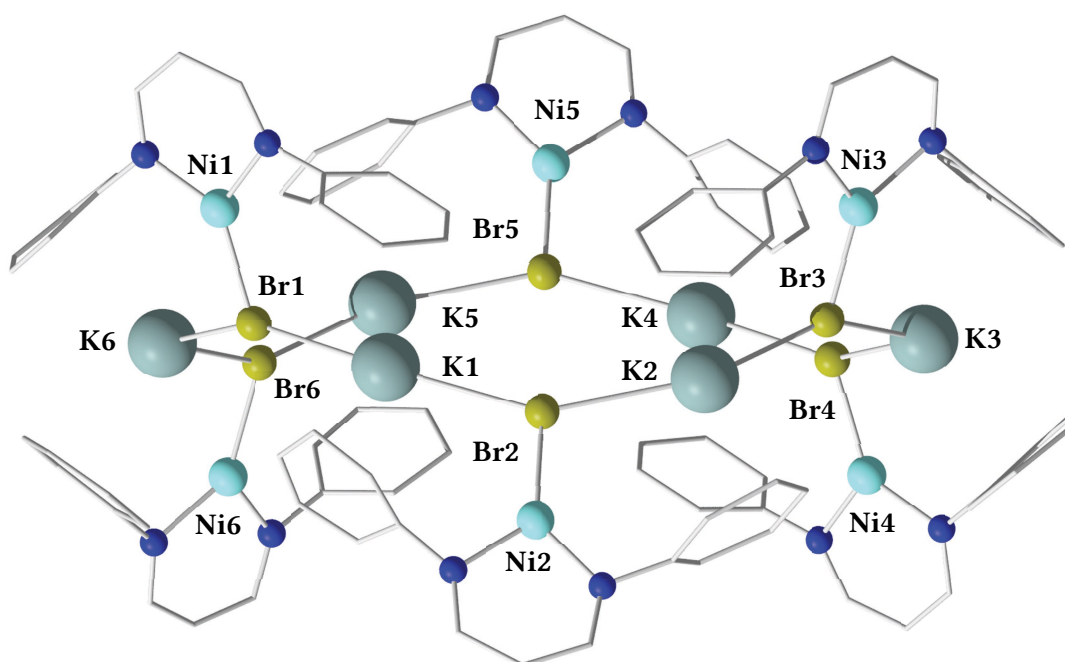


Abbildung 4.7 Molekülstruktur von **56** in Kristallen, die durch Abkühlen (20 K/Tag) von Lösungen von **56** aus *n*-Hexan erhalten wurden. Das hier dargestellte Molekül ist eines zweier isostruktureller Moleküle in der Elementarzelle. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden die *iso*-Propyl- und *tert*-Butylsubstituenten sowie die H-Atome nicht abgebildet. Die Kristallqualität ließ die Bestimmung der Bindungslängen und -winkel nicht mit hinreichender Genauigkeit zu. Des Weiteren konnten die Zellparameter der Einheitszelle nicht genau bestimmt werden, wodurch die Elementarzelle möglicherweise nur halb so groß war. Konsequenz daraus wäre, dass sich nur ein zyklisches Hexamer in der Elementarzelle befände.

Die Kristallqualität ließ zwar die Bestimmung der Molekülgeometrie hinreichend genau zu. Eine Diskussion der Atomabstände und Bindungswinkel war auf Basis der aufgenommenen Daten jedoch nicht möglich. Pulver von Einkristallen des Hexamers von **56** wurde bei 77 K ESR-spektroskopisch analysiert (siehe Abbildung 4.8). Das ESR-Signal erschien vermutlich durch die starke Linienverbreiterung isotrop und bestätigte, dass die Nickelionen elektronisch nicht miteinander gekoppelt sind. Im Gegensatz dazu wurde in Feststoffproben von **52** eine antiferromagnetische Kopplung gegenüberliegender Nickel(I)-Zentren nachgewiesen.^[133,134,168] Durch spektrale Simulation wurden die g -Werte des ESR-Spektrums von **56** zu $g_x = 2.277$, $g_y = 2.197$ und $g_z = 2.164$ bestimmt, wobei diese eine für β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexe ungewöhnlich geringe Anisotropie aufweisen.^[118,124,127,133,134,165,167,168] Da **56**, einmal kristallisiert, nahezu unlöslich in *n*-Hexan oder *n*-Heptan ist, konnte kein ESR-Spektrum von **56** in Lösung aufgenommen werden.

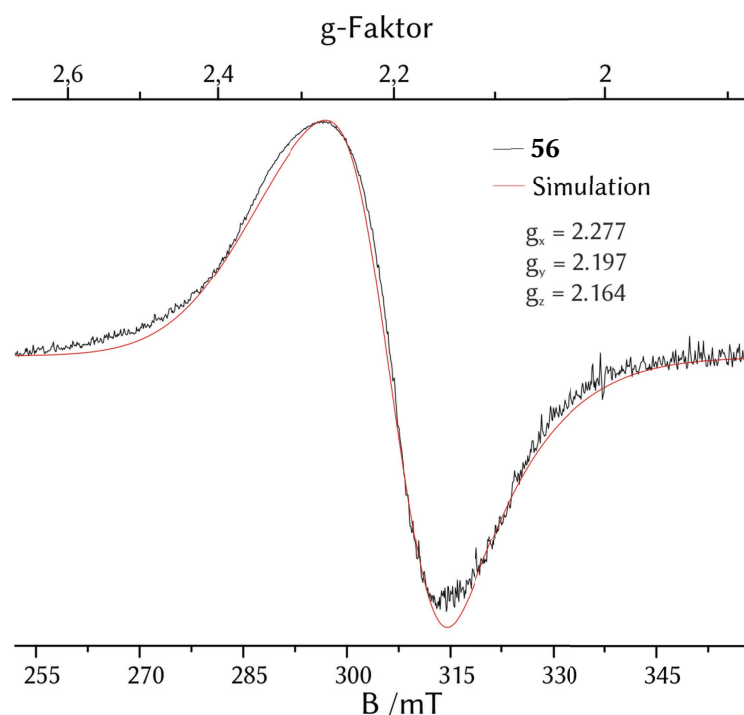


Abbildung 4.8 ESR-Spektrum (9.46 GHz) von **56** bei 77 K (schwarz). Durch Pulversimulation (rot) wurden die g -Werte zu $g_x = 2.277$, $g_y = 2.197$ und $g_z = 2.164$ bestimmt.

Zusammenfassend bestätigte die strukturelle Charakterisierung von **56** den in Abbildung 4.3 dargestellten Mechanismus der Aktivierung von Distickstoff an reduzierten Nickelkomplexen mit L^{tBu} -Liganden: So scheint – anders als bei der N_2 -Aktivierung durch reduzierte $[LFe^I]$ -Komplexfragmente – eine Kooperation von Nickelzentren für die Distickstoffaktivierung nicht erforderlich zu sein.^[145] Sowohl in der polymeren als auch in der hexameren Molekülstruktur von **56** sind die Nickelatome mehr als 8 Å voneinander entfernt und außerdem voneinander abgewandt. Eine kooperative Wechselwirkung erscheint so wenig wahrscheinlich.

56 stellt das erste Beispiel eines $[L^{tBu}]^-$ -Komplexes, in dem eine Alkalimetallhalogenid-Einheit als Ligand zur Absättigung der Koordinationssphäre eines Metallions dient, ohne dass diese Einheit durch zusätzliche, löslichkeitsvermittelnde Liganden stabilisiert wird. Durch HOLLAND wurden ähnliche Komplexe mit Eisen(I)-Ionen zwar mehrfach postuliert, jedoch nie isoliert.^[121,141,143,145,147,148] Die Anbindung von Distickstoff an die Lewis-sauren Nickelzentren von **56** hat vermutlich die Bildung eines intermediären Komplexes mit einem tetraedrisch koordinierten Nickel(I)-Ion **64-N₂** zur Folge, aus dem anschließend Kaliumbromid eliminiert und monomeres **52^{Mono}** gebildet wird. Ob eine kooperative Distickstoffaktivierung an Nickel(I)-Komplexen durch die Verwendung von sterisch weniger anspruchsvollen β -Diketiminatoliganden ermöglicht werden könnte und dies wie im Falle von Eisenkomplexen (siehe Abschnitt 2.1.3) zu einer stärkeren Distickstoffaktivierung führen würde, wird im nachfolgenden Abschnitt diskutiert.

4.1.1.3 Darstellung von Nickelkomplexen mit sterisch reduzierten β -Diketiminatoliganden

Wie bereits dargestellt, ist es HOLLAND und Mitarbeitern gelungen, Distickstoff an Eisenkomplexen mit sterisch wenig anspruchsvollen $[L^{Me7}]$ -Liganden unter N-N-Bindungsspaltung zu reduzieren (siehe Abschnitt 2.1.3). Der im Vergleich zu den $[L^{tBu}]$ -Liganden von **5** und **8** geringere sterische Anspruch erlaubte eine kooperative Wechselwirkung der reduzierten Eisen(I)-Fragmente, die eine Übertragung von sechs Elektronen auf ein Distickstoffmolekül ermöglichte.^[145,150,151,183] Um das Potential eines kooperativen Wirkens von Nickel(I)-Fragmenten zur Aktivierung von Distickstoff auszuloten, wurden zunächst Nickel(II)-Komplexe mit L^{Me6} - und L^{Me7} -Liganden synthetisiert.

In Anlehnung an die von LIMBERG und Mitarbeitern beschriebene Synthese von **20** wurde das nach Deprotonierung des Ligandenvorläufers $L^{Me6}H$ mit *n*-Butyllithium in THF erhaltene Lithiumsalz mit $NiBr_2 \cdot dme$ umgesetzt. Es entstand der Bromido-Nickel(II)-Komplex $[L^{Me6}Ni^{II}(\mu^-Br)_2Li(THF)_2]$, **66**.^[132,133,168] Nach geeigneter Aufarbeitung konnte **66** in einer Ausbeute von 87% isoliert werden. Bei **66** handelte es sich wie bei den Chlorido- bzw. Bromido-Nickelkomplexen **14** und **42** mit L^{Me2} -Liganden um einen *at*-Komplex. IR-spektroskopische Untersuchungen zeigten die für den β -Diketiminatoliganden charakteristischen Absorptionsbanden, während die elementare Zusammensetzung durch eine CHN-Analyse bestätigt werden konnte. Die Löslichkeit von **66** in Dichlormethan und Ethern war sehr gut, in *n*-Hexan war **66** dagegen kaum löslich. Wurde **66** in Benzol oder Toluol gelöst, bildete sich eine Mischung aus **66** und dem nach Eliminierung von Lithiumbromid entstehenden homodinuklearen Bromido-Nickel(II)-Komplex $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu^-Br)_2]$, **67**. Im 1H -NMR-Spektrum von in Benzol- d_6 gelöstem **66** wurden entsprechend zwei Signalsätze paramagnetisch

verschobener Resonanzen für die Protonen des β -Diketiminatoliganden L^{Me6} beobachtet. 12 Stunden nach dem Lösen von **66** in Benzol- d_6 lagen **66** und **67** in einem Verhältnis von 2:1 vor (siehe Abbildung 4.9).

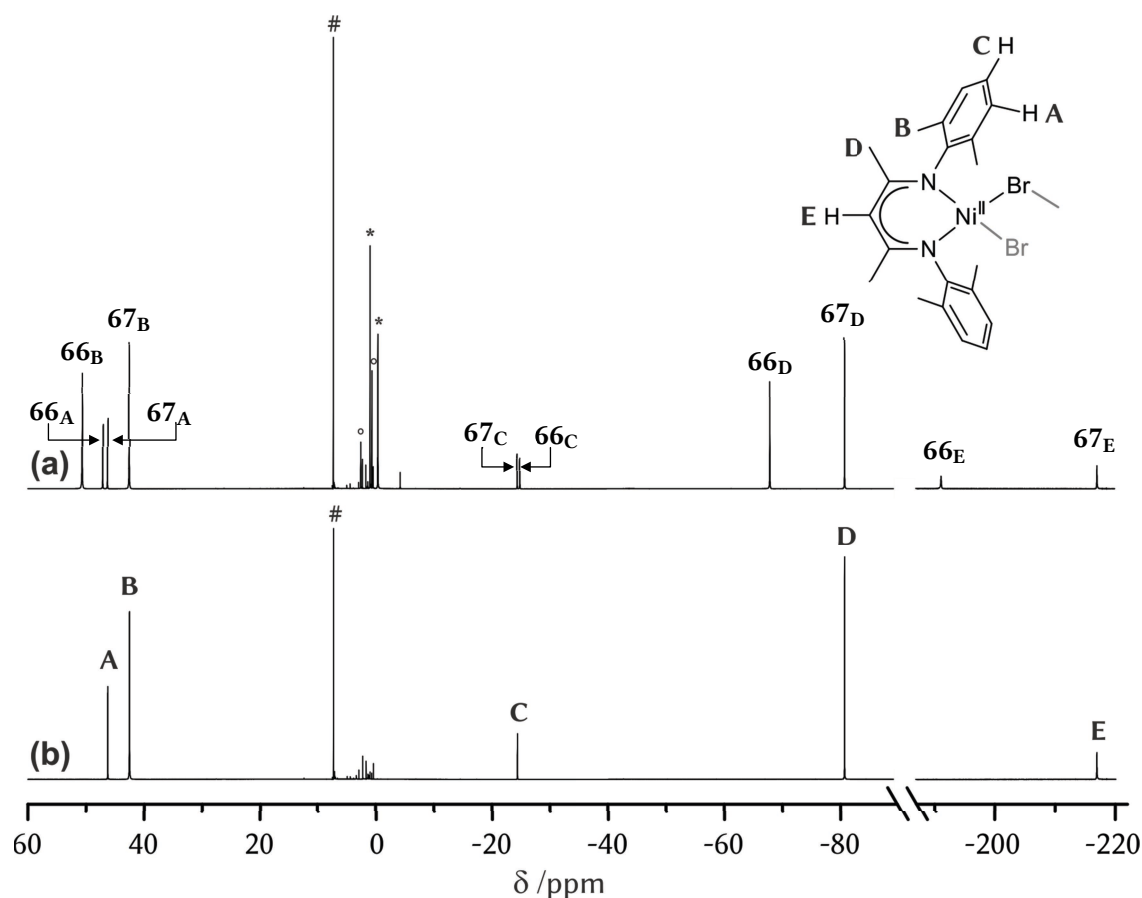


Abbildung 4.9 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) einer Lösung von (a) **66** und (b) **67** in Benzol- d_6 . (a) Wurde **66** in Benzol- d_6 gelöst, bildete sich durch Eliminierung von Lithiumbromid **67**. Hier dargestellt ist das ^1H -NMR-Spektrum, das nach 12 Stunden erhalten wurde. **66** und **67** lagen in einem Verhältnis von 2:1 vor. (b) Das Spektrum von alternativ synthetisiertem **67** wies in Benzol- d_6 lediglich einen Signalsatz für die Protonenresonanzen des β -Diketiminatoliganden auf. Ein Dissoziationsgleichgewicht mit einer potentiellen mononuklearen Spezies lag nicht vor. Die mit A-E gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den betreffenden Wasserstoffatomen des jeweiligen Komplexes her. Bei der mit # gekennzeichneten Resonanz handelt es sich um das Restprotonensignal des Lösemittels, bei * um die Resonanzen der zwei THF-Liganden des *at*-Komplexes **66** und bei ° um ungebundenes THF, das bei der Bildung von **67** aus **66** freigesetzt wurde.

Um die Zuordnung der Resonanzen zu **67** und **66** zu bestätigen, wurde **67** alternativ synthetisiert und anschließend ^1H -NMR- und $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR-spektroskopisch in Benzol- d_6 charakterisiert (das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.9b und das $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum in Abbildung 8.1 in Abschnitt 8.2.1 dargestellt). Im ^1H -NMR-Spektrum von reinem **67** gelöst in Benzol- d_6 wurde nur ein Signalsatz für die Protonen des β -Diketiminatoliganden detektiert. Die Resonanzen waren paramagnetisch verschoben, was typisch für β -Diketiminato-Komplexe mit high-spin-Nickel(II)-Zentren ist (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Verglichen mit den chemischen Verschiebungen der Resonanzen von **66** sind die Resonanzen der *para*-

Arylprotonen von **67** leicht tieffeldverschoben. Die Resonanzen der *meta*-Arylprotonen sind leicht, alle anderen Resonanzen dagegen stark hochfeldverschoben (siehe Abbildung 4.9). Reines **67** konnte auf drei Wegen dargestellt werden. (1) Wurde die Deprotonierung des Ligandenvorläufers statt mit *n*-Butyllithium mit Kaliumhydrid durchgeführt, bildete sich in THF kein *at*-Komplex, sondern Verbindung **67**, die in einer Ausbeute von 54% isoliert wurde. (2) Aus **66** konnte **67** nach Erhitzen auf 110 °C in Toluol und anschließender Filtration bei 80 °C in einer Ausbeute von 87% erhalten werden. (3) Festes **66** wurde unter vermindertem Druck für drei Tage bei 120 °C gelagert und anschließend mit einem nichtkoordinierenden Lösemittel extrahiert. **67** wurde so in quantitativer Ausbeute isoliert. Über die Synthese von **67** in 67%iger Ausbeute war bereits von ZHANG et al. berichtet worden.^[184] Dazu war der Ligandvorläufer $L^{Me_6}H$ in Toluol zunächst mit *n*-Butyllithium und dann mit $NiBr_2 \cdot dme$ umgesetzt worden. Die Charakterisierung von **67** war über sein 1H -NMR-Spektrum erfolgt: Im 1H -NMR-Spektrum waren paramagnetisch verschobene Signalsätze zweier verschiedener Nickelkomplexe beobachtet worden. ZHANG et al. postulierten daher, dass **67** in einem Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex $[L^{Me_6}Ni^{II}Br]$ vorliegt;^[184] ein solches Gleichgewicht war von HOLLAND et al. für $[(L^{Me_2}Ni^{II})(\mu-Cl)_2]$ (**16**) in Benzol- d_6 nachgewiesen worden (siehe Abschnitt 2.2.1).^[164] ZHANGs Annahme konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht bestätigt werden. Reines **67** bildete in Benzol- d_6 kein Monomer-Dimer-Gleichgewicht aus (siehe Abbildung 4.9b). Vermutlich hat es sich bei der von ZHANG et al. beobachteten, zweiten Verbindung um einen *at*-Komplex gehandelt, der **66** ähnelt, aber keine THF-Liganden trägt. Zudem haben ZHANG et al. **66** dem falschen Signalsatz zugeordnet: Tatsächlich ähnelten die von ZHANG et al. für den dinuklearen Komplex **67** angegebenen chemischen Verschiebungen eher denjenigen, die wie oben erläutert dem *at*-Komplex **66** zugeordnet werden konnten. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen, die von ZHANG et al. einem hypothetischen mononuklearen Komplex zugeordnet wurden, ähneln wiederum eher jenen des in dieser Arbeit charakterisierten dinuklearen Komplex **67** (siehe Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1 Vergleich der chemischen Verschiebungen (δ /ppm) der Resonanzen von **66** und **67** mit denjenigen, die von ZHANG et al. **67**^{Dimer} und dem postulierten Monomer **67**^{Monomer} zugeordnet wurden, gemessen in Benzol- d_6 .^[184] Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen des Monomers **67**^{Monomer} entsprechen eher den in dieser Arbeit ermittelten Verschiebungen für das Dimer **67**. Die von ZHANG et al. dem Dimer **67**^{Dimer} zugeordneten Resonanzen sind hingegen eher einem *at*-Komplex zuzuordnen. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen der α -Protonen wurden von ZHANG et al. nicht bestimmt (n. b.).

δ /ppm	<i>m</i> -ArH	<i>o</i> -ArMe	<i>p</i> -ArH	CH(CMeNAr) ₂	CH(CMeNAr) ₂
67 ^{Monomer} [184]	47.62	43.52	-22.28	-77.08	n. b.
67	46.2	42.5	-24.4	-80.6	-216.9
67 ^{Dimer} [184]	47.74	50.49	-22.96	-65.97	n. b.
66	47.0	50.6	-24.9	-67.8	-191.0

Von **67** konnten durch Lagern einer gesättigten Lösung von **67** in *n*-Hexan bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, gezüchtet werden. Die Molekülstruktur von **67** ist in Abbildung 4.10 dargestellt; sie besitzt eine C_2 -Achse, sodass die gegenüberliegenden $[\text{L}^{\text{Me}_6}\text{Ni}]$ -Einheiten symmetrieäquivalent sind. Ein ähnliche Symmetrie war bereits für den homodinuklearen Chlorido-Nickel(II)-Komplex mit L^{Me_2} -Liganden **16** beobachtet worden.^[164] Die Nickelatome in **67** sind verzerrt tetraedrisch von den verbrückenden Bromatomen und dem β -Diketiminatoliganden koordiniert. Der ausgebildete N1-Ni1-N2-Bindungswinkel von $94.97(13)^{\circ}$ ist größer als jener in **16** ($\text{N11-Ni1-N12 } 93.7(1)^{\circ}$). Die Bindungen zwischen dem Nickelatom und den Stickstoffatomen des L^{Me_6} -Liganden (Ni1-N2 $1.911(3)\text{ \AA}$ bzw. Ni1-N1 $1.924(3)\text{ \AA}$) sind kürzer als diejenigen in **16** (Ni1-N11 $1.938(3)\text{ \AA}$ und Ni1-N12 $1.946(3)\text{ \AA}$). Das Nickelzentrum befindet sich in **67** tiefer in der Bindungstasche des L^{Me_6} -Liganden. Die Nickel-Brom-Bindungslängen liegen mit $2.4210(6)\text{ \AA}$ (Ni1-Br1) und $2.4264(6)\text{ \AA}$ (Ni1-Br1') in der Größenordnung derjenigen, die für andere homodinukleare Komplexe mit einer $[\text{Ni}^{\text{II}}_2(\mu\text{-Br}_2)]$ -Einheit und tetraedrisch koordinierten Nickelatomen ermittelt wurden ($2.4135(8)\text{ \AA}$ - $2.4520(5)\text{ \AA}$).^[185] Das Infrarotspektrum von **67** wies die für β -Diketiminato-Komplexe charakteristischen Signale auf. Die elementare Zusammensetzung und Reinheit von **67** wurde durch eine CHN-Analyse bestätigt.

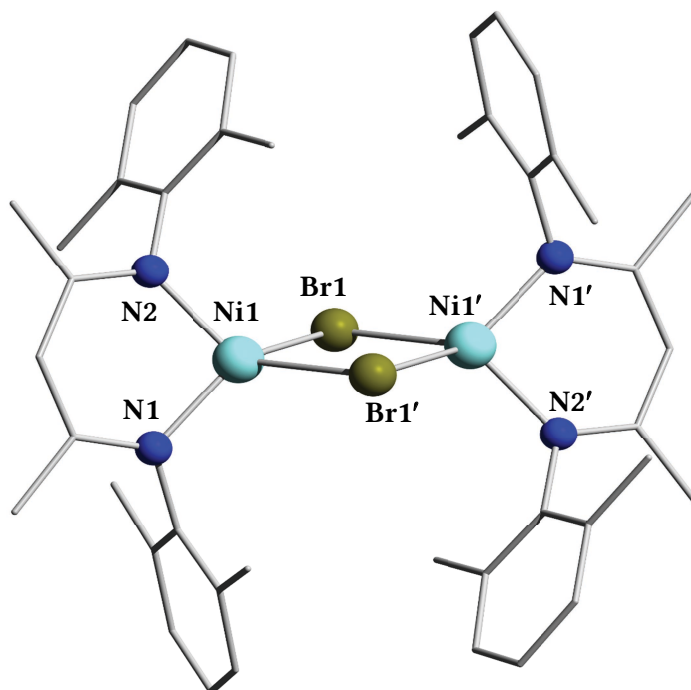


Abbildung 4.10 Molekülstruktur von **67** im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden Wasserstoffatome nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (\AA): Ni1-N1 $1.924(3)$, Ni1-N2 $1.911(3)$, Ni1-Br1 $2.4210(6)$, Ni1-Br1' $2.4264(6)$. Ausgewählte Bindungswinkel ($^{\circ}$): N1-Ni1-N2 $94.97(13)$, Ni1-Br1-Ni1' $88.885(19)$, Br1-Ni1-Br1' $91.115(19)$.

Die Synthesen der $[L^{\text{Me7}}]$ -Komplexe $[L^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$, **68**, und $[(L^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$, **69**, gelangen in Analogie zu den Synthesen von **66** und **67**: **68** konnte nach Deprotonierung des Ligandenvorläufers $L^{\text{Me7}}\text{H}$ mit *n*-Butyllithium und nach anschließender Transmetallierung unter Verwendung von $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ isoliert werden. **68** war wie **66** gut in Dichlormethan und Ethern, moderat in Acetonitril und schlecht in *n*-Hexan löslich. Ein ^1H -NMR-Spektrum von **68** in THF-d_8 wies paramagnetisch verschobene Resonanzen im Bereich von 175 bis -40 ppm auf (siehe Abbildung 4.11), die nach ^1H - ^1H -COSY-NMR-spektroskopischer Analyse den Protonen des β -Diketiminatoliganden zugeordnet werden konnten. **68** und **66** unterscheiden sich voneinander nur durch das Vorliegen einer zusätzlichen Methylgruppe in α -Position Ligandenrückgrats, und entsprechend ähnelten sich die chemischen Verschiebungen der Resonanzen, die zu den gleichen Protonengruppen gehören. Der zusätzlichen Methylgruppe in **68** wurde eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 160.7 ppm zugeordnet.

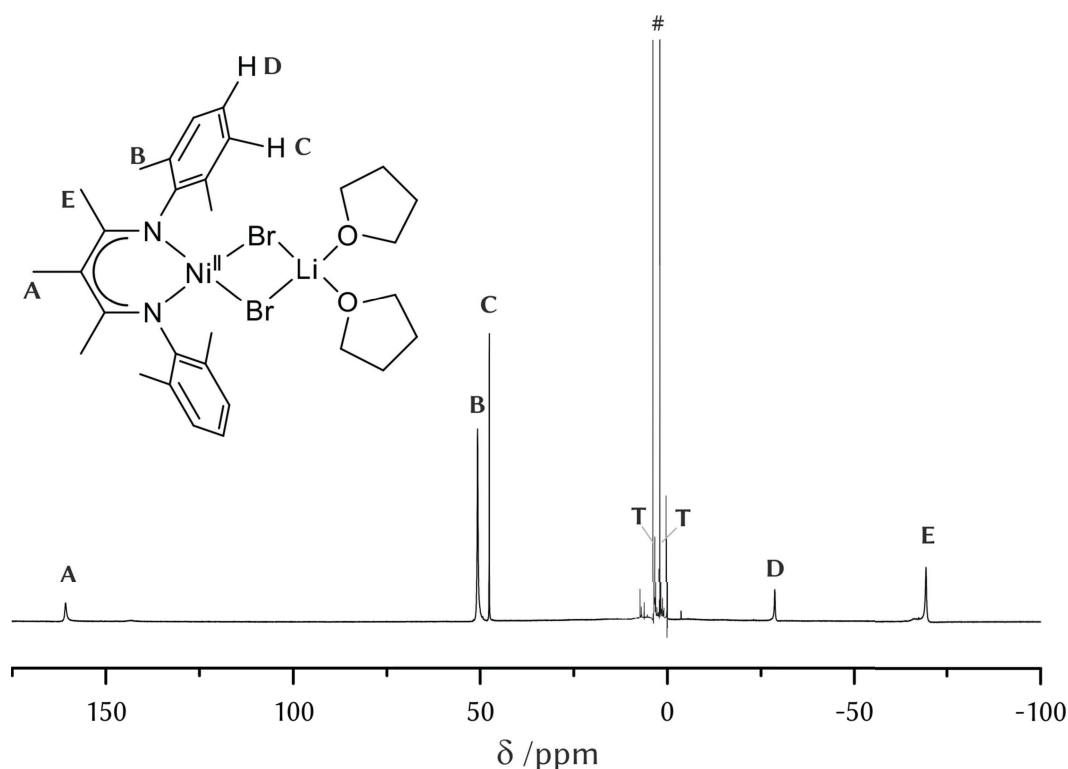


Abbildung 4.11 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) einer Lösung von **68** in THF-d_8 . Mit # gekennzeichnet sind die Restprotonensignale von THF-d_8 . Die vor dem Lösen koordinierten THF -Moleküle sind in THF-d_8 durch den schnellen Austausch mit dem Lösemittel nicht mehr am Lithiumion gebunden und liegen daher frei in Lösung vor. Ihr Signal (gekennzeichnet mit T) ist daher um 0.1 ppm gegenüber dem Lösemittelrestsignal verschoben. Die von A bis E gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den betreffenden Wasserstoffatomen des β -Diketiminatoliganden von **68** her.

Die elementare Zusammensetzung von **68** wurde durch eine CHN-Analyse bestätigt. In benzolischer Lösung entstand, wie die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse zeigte, aus **68** **69** (siehe (a) in Abbildung 4.12).

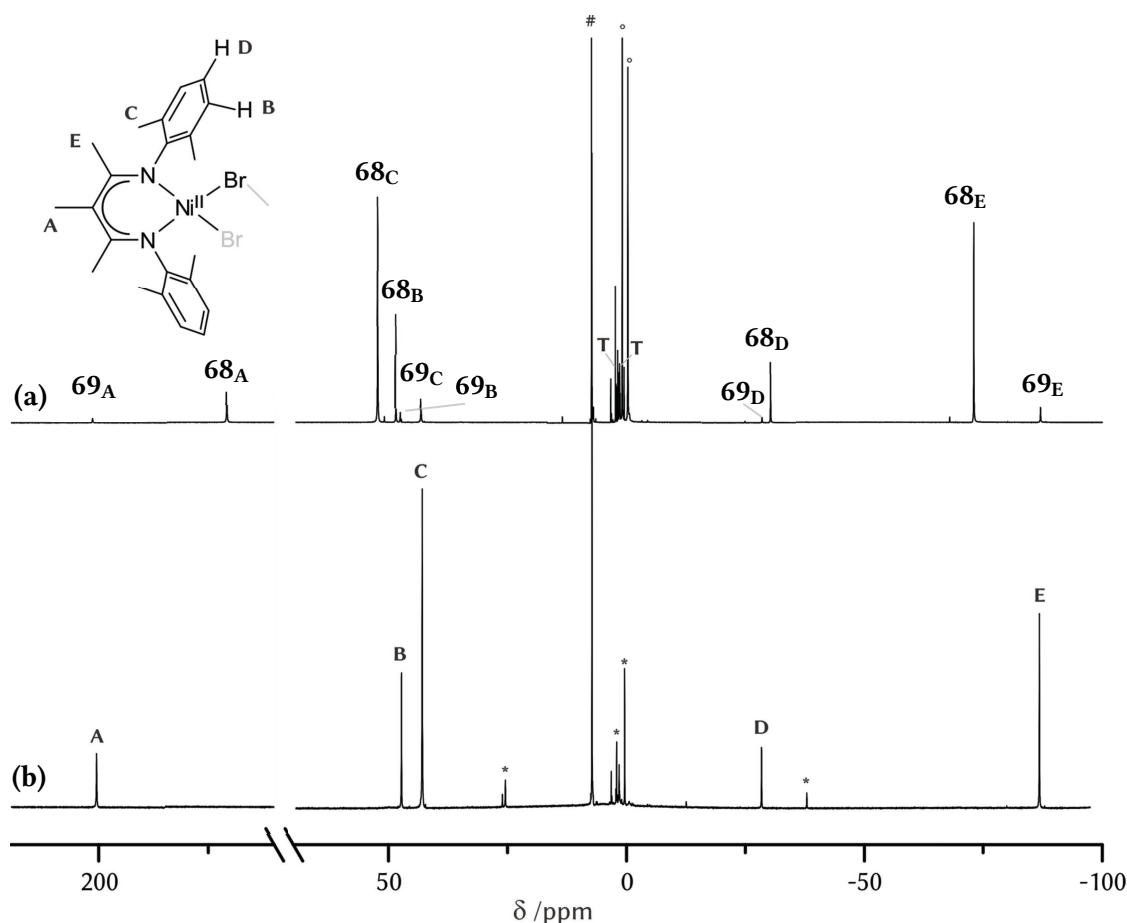


Abbildung 4.12 ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz) einer Lösung von (a) **68** und (b) **69** in Benzol- d_6 . (a) Wurde **68** in Benzol- d_6 gelöst, bildete sich unter Eliminierung von Lithiumbromid **69**. Hier dargestellt ist das ^1H -NMR-Spektrum, das nach einer Stunde erhalten wurde. **68** und **69** liegen in einem Verhältnis von 10:1 vor. Mit T ist bei der Bildung von **69** freigesetztes THF, mit # das Restprotonensignal von Benzol- d_6 und mit ° die Resonanzen der beiden in **68** koordinierten Moleküle THF gekennzeichnet. (b) Das Spektrum von alternativ synthetisiertem **69** wies in Benzol- d_6 einen Signalsatz für die Protonenresonanzen des β -Diketiminatoliganden auf. Mit * ist eine nicht identifizierte Verunreinigung gekennzeichnet.

69 konnte in Analogie zur Synthese von **67** aus **66** durch Refluxieren von **68** in Toluol generiert werden; nach dem Abtrennen vom anfallenden Lithiumbromid konnte **69** in 92% Ausbeute isoliert werden. Eine direkte Synthese von **69** gelang durch Reaktion von $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ mit dem Kaliumsalz des $\text{L}^{\text{Me}7}$ -Liganden, das wiederum durch Deprotonierung des Ligandenvorläufers $\text{L}^{\text{Me}7}\text{H}$ mit Kaliumhydrid dargestellt werden konnte. Die elementare Zusammensetzung von **69** und Reinheit wurde durch eine CHN-Analyse bestätigt. Im ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von **69** in Benzol- d_6 wurden Resonanzen mit chemischen Verschiebungen im Bereich von 210 bis -90 ppm detektiert. Die in α -Position befindliche Methylgruppe wies eine chemische Verschiebung von 200.9 ppm auf (siehe Abbildung 4.12b). In Abbildung 4.13 sind die Synthesen der Verbindungen **66**, **67**, **68** und **69** zusammengefasst.

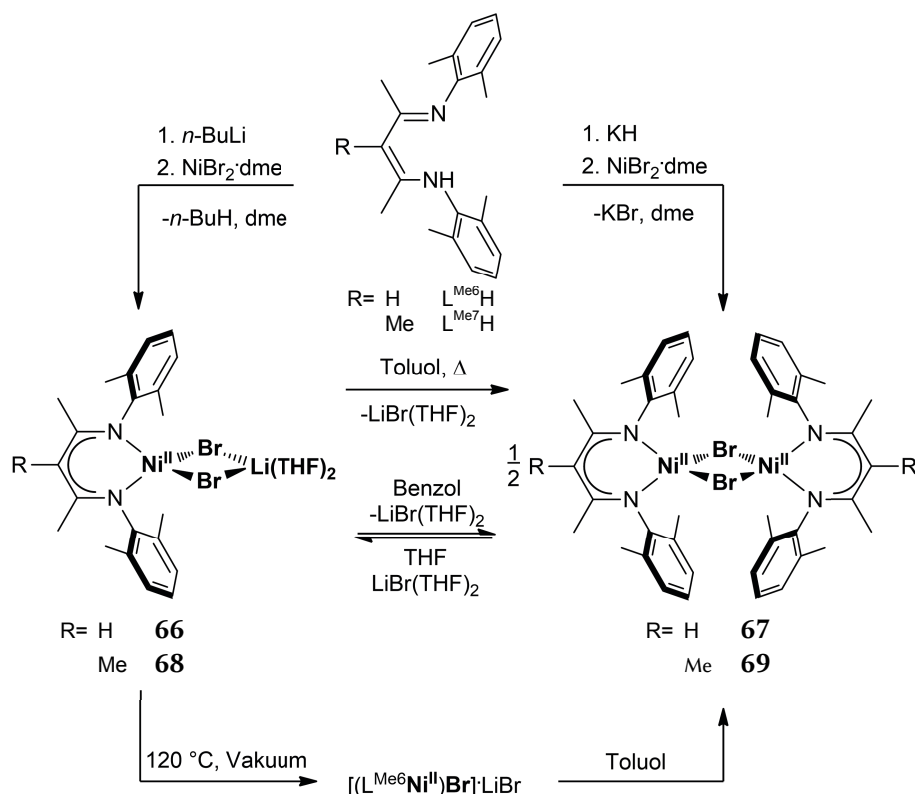


Abbildung 4.13 Synthese von Bromido-Nickel(II)-Komplexen mit L^{Me6} - und L^{Me7} -Liganden. Die *at*-Komplexe **66** bzw. **68** wurden nach Deprotonierung des Ligandenvorläufers mit *n*-Butyllithium isoliert. Die homodinuklearen Bromido-Nickel(II)-Komplexe **67** und **69** waren unter Verwendung von Kaliumhydrid als Base zugänglich und ließen sich aus **66** bzw. **68** durch Refluxieren in Toluol oder durch Entfernen der koordinierenden Lösemittel unter vermindertem Druck und anschließender Extraktion unter Verwendung eines nicht-koordinierenden Lösemittels isolieren. Wurden die *at*-Komplexe **66** und **68** in Benzol gelöst, bildeten sich die jeweiligen homodinuklearen Komplexe und Lithiumbromid. Eine quantitative Bildung der homodinuklearen Komplexe wurde nicht beobachtet, sodass von der Ausbildung eines Gleichgewichtes ausgegangen werden muss.

Nach der erfolgreichen Synthese der Bromido-Nickel(II)-Komplexe mit L^{Me6} - und L^{Me7} -Liganden, wurde im Hinblick auf eine mögliche kooperative Distickstoffaktivierung zunächst ihre Reduktion untersucht. Die homodinuklearen Bromido-Nickel(II)-Komplexe **67** bzw. **69** erschienen dafür besser geeignet als die *at*-Komplexe **66** und **68**, da diese Lewis-basische Liganden (THF) enthalten, die entsprechend zur Bildung von Nickel(I)-Addukt-Komplexen wie $[\text{L}^{Me6}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{THF})]$ bzw. $[\text{L}^{Me7}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{THF})]$ führen können. Wurde **67** in Gegenwart von Distickstoff mit einem Überschuss an Kaliumgraphit in *n*-Hexan zur Reaktion gebracht, verfärbte sich die dunkelblaue Suspension intensiv rot. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse einer Lösung des Rohproduktes in Benzol- d_6 erste Hinweise auf die Bildung einer Verbindung, die Nickel(I)-Atome enthält: Im Bereich von 250 bis -250 ppm wurden äußerst breite, sich überlagernde Resonanzen geringer Intensität detektiert, was auf die Bildung eines Komplexes mit ungepaarten Elektronen hinwies. Solche breiten Resonanzen wurden auch bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse bekannter Nickel(I)-Komplexe mit $S = \frac{1}{2}$ detektiert.^[167] Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung des Rohproduktes in *n*-Hexan auf

–30 °C konnten Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, in einer Ausbeute von 42% erhalten werden. Die Ergebnisse der Analyse zeigten, dass es sich um den Nickel(I)-Komplex $[\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{I}}]_2$, **70**, handelte, der keinen Distickstoffliganden enthielt (siehe Abbildung 4.14).

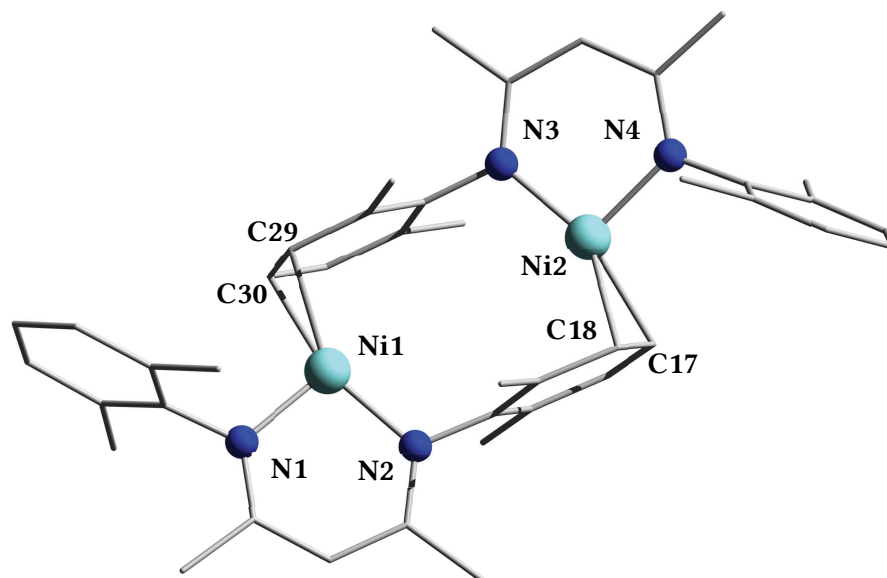


Abbildung 4.14 Molekülstruktur von **70** im Kristall. In einer Elementarzelle befinden sich drei Moleküle von **70**, die sich in ihren Bindungslängen und -winkeln kaum unterscheiden. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden nur ein Molekül und keine Wasserstoffatome abgebildet. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1–N1 1.927(2), Ni1–N2 1.882(2), Ni1–C29 2.070(3), Ni1–C30 2.081(3), Ni2–N3 1.886(2), Ni2–N4 1.923(2), Ni2–C17 2.061(3), Ni2–C18 2.096(3), C29–C30 1.400(4), C17–C18 1.402(4). Ausgewählte Bindungswinkel (°): N1–Ni1–N2 97.42(10), N1–Ni1–C29 108.77(10), N1–Ni1–C30 106.02(11), N2–Ni1–C29 145.19(11), N2–Ni1–C30 150.53(11), N3–Ni2–N4 97.56(10), N3–Ni2–C17 151.47(11), N3–Ni2–C18 144.38(11), N4–Ni2–C17 105.00(11), N4–Ni2–C18 109.43(11).

Im Festkörper liegt **70** als Dimer zweier $[\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{I}}]$ -Einheiten vor. Die Nickelatome sind dabei jeweils von den beiden Stickstoffatomen eines β -Diketiminatoliganden sowie von zwei Kohlenstoffatomen eines Arylsubstituenten des gegenüberliegenden β -Diketiminatoliganden umgeben. Die Kohlenstoffatome und das Nickelatom binden in einem η^2 -Koordinationsmodus, bei dem das nickelzentrierte d-Orbital mit der π -Elektronenwolke des Arylsubstituenten wechselwirkt. Entsprechend kann die Koordinationssphäre des Nickelatoms am besten als T-förmig trigonal-planar beschrieben werden. Der Vergleich der N-Ni-C-Bindungswinkel führt zum selben Schluss: So unterscheiden sich die aufgespannten Bindungswinkel von 108.77(10)° (N1–Ni1–C29) und 145.19(11)° (N2–Ni1–C29) sowie 151.47(11)° (N3–Ni2–C17) und N4–Ni2–C17 105.00(11) deutlich voneinander. Auch die Ergebnisse einer ESR-spektroskopischen Analyse stimmten mit den Erwartungen für eine T-förmige Koordinationsumgebung um das Nickelion überein (siehe unten). Komplexe, in denen das Nickel(I)-Atom T-förmig in einem η^2 -Koordinationsmodus an aromatische Systeme koordiniert, wurden in der Literatur bereits beschrieben.^[132,137,168] Der Toluol enthaltende Nickelkomplex **58** mit L^{tBu} -Liganden besitzt ein

analoges Strukturmotiv; der dimere $[L^{\text{Me}_2}]$ -Nickel(I)-Komplex **44** ist isostrukturell.^[132,168] Der im Vergleich mit dem L^{Me_2} -Liganden in **44** geringere sterische Anspruch des L^{Me_6} -Liganden in **70** spiegelt sich in den strukturellen Parametern wieder. So sind die Abstände zwischen den Nickelatomen und den beiden jeweils nächsten Kohlenstoffatomen der koordinierten Arylgruppe mit durchschnittlich 2.077(11) Å in **70** merklich kürzer als diejenigen in **44** (2.104(3) Å). Die Variation dieser Abstände ist in **44** ist nahezu doppelt so groß (Differenz zwischen dem größten und dem geringsten Nickel-Kohlenstoff-Abstand in **70**: 0.035(6) Å; in **44** 0.0599(6) Å).^[132,168] Die Anbindung der Nickelatome an die Arylsubstituenten hat keine messbaren Auswirkungen auf die gebundenen Arylsubstituenten: Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung der mit dem Nickelatome in Wechselwirkung tretenden Kohlenstoffatome 1.402(4) Å (C17–C18) bzw. 1.400(4) Å (C29–C30) liegen im Bereich der C–C-Bindungslängen, die innerhalb des koordinierten Arylsubstituenten beobachtet werden (1.378(4) Å–1.429(4) Å). Die C–C-Abstände innerhalb der nichtkoordinierten Arylsubstituenten sind nur unwesentlich geringer (1.378(4) Å–1.408(4) Å). Der Torsionswinkel zwischen den beiden Ebenen, die durch die Kohlenstoffatome der koordinierten Aryleinheiten definiert werden, beträgt lediglich 3.69(14)°. Diese nahezu parallele Anordnung, verbunden mit einem relativ kurzen Abstand der C₆-Ebenen (Abstand der Schwerpunkte der Aryleinheiten zueinander: 4.361(13) Å), weist auf das Vorliegen einer parallel versetzten π - π -Stapel-Wechselwirkung hin, die zur Stabilisierung des Dimers beiträgt.^[182,186] In **44** kann ebenfalls von solch einer Wechselwirkung ausgegangen werden, die dort jedoch vermutlich weniger stark ist. Dies zeigt sich zum Beispiel am etwas größeren Torsionswinkel der von den Arylsubstituenten definierten Ebenen von 7.177(60)°.^[132,168]

Um auszuschließen, dass es sich bei **70** nur um den selektiv kristallisierten Teil einer Mischung von **70** und dem ursprünglich erwarteten Distickstoff-Nickel(I)-Komplex handelte, wurde **67** nochmals in *n*-Hexan in An- sowie in Abwesenheit von Distickstoff unter Verwendung von Kaliumgraphit reduziert. Nach Filtration wurden die Rohprodukte ESR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 4.15 dargestellt. In beiden Fällen wurden identische ESR-Signale erhalten. Die Bildung eines mononuklearen Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes ($S = \frac{1}{2}$) konnte so ausgeschlossen werden. Die Bildung eines ESR-spektroskopisch nicht detektierbaren, ferromagnetisch gekoppelten Distickstoff-Dinickel(I)-Komplexes erschien dennoch möglich. Ebenso wie die ESR-Spektren waren aber auch die IR-Spektren und die ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte identisch, was gegen das Vorliegen eines solchen Komplexes spricht.

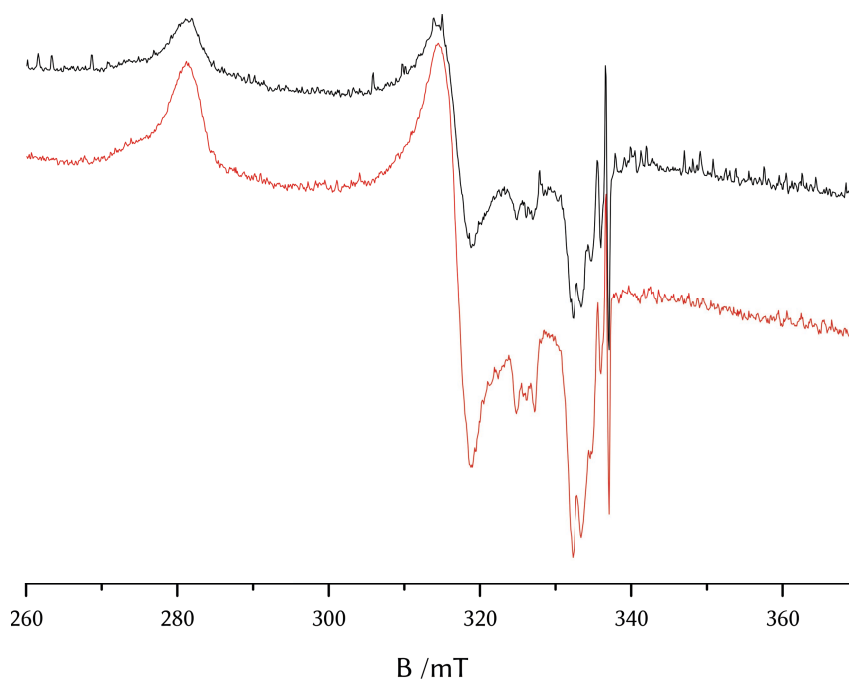


Abbildung 4.15 ESR-Spektren (9.45 GHz, 77 K) der Rohprodukte der Reduktion von **67** unter Verwendung von Kaliumgraphit in Abwesenheit (schwarz) und in Anwesenheit von Distickstoff (rot). In beiden Fällen wurden identische Spektren erhalten.

Dass Distickstoff nicht von den Nickelionen in **70** koordiniert werden konnte, erscheint zunächst überraschend: Der zu **70** isostrukturelle Nickel(I)-Komplex **44** reagierte in einer Distickstoffatmosphäre zum Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **46**.^[137,168] Möglicherweise liegt in **70** eine stabilere η^2 -Wechselwirkung zwischen den Arylsubstituenten und den Nickelionen vor. Dies wird bei Vergleich der Kristallstrukturen von **70** und **44** deutlich: In **70** befinden sich an den N-Arylsubstituenten in *ortho*-Stellung weniger sterisch anspruchsvolle Methylreste anstelle der *iso*-Propyl-Gruppen in **44**.

Die Elementarzusammensetzung von **70** konnte durch eine CHN-Analyse bestätigt werden. Die Bildung von **70** ist in Abbildung 4.16 dargestellt.

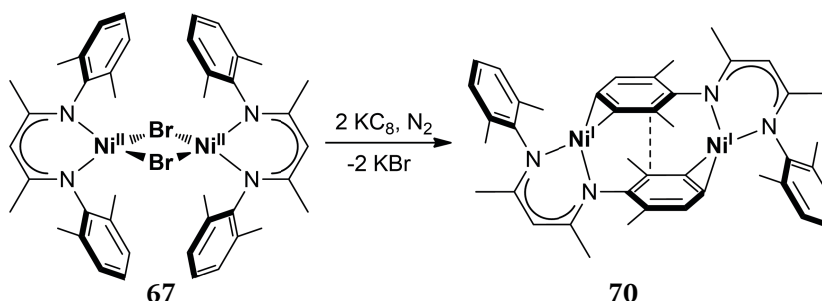


Abbildung 4.16 Reaktion von **67** mit KC_8 in Gegenwart von Distickstoff. Es entsteht der dimere Nickel(I)-Komplex **70**, bei dem die Nickelatome jeweils einen Arylsubstituenten im η^2 -Modus koordinieren.

Der mit homodinukleare Bromido-Nickel(II)-Komplex mit $[\text{L}^{\text{Me}7}]$ -Liganden **69** wurde ebenfalls mit Kaliumgraphit in Gegenwart von Distickstoff reduziert. In *n*-Hexan verfärbt sich eine blaue

Suspension von **69** rotbraun. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck lieferte die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse einer Lösung des Rohproduktes in Benzol- d_6 erste Hinweise auf die Bildung einer Verbindung, die Nickel(I)-Atome enthielt: Im Bereich von 250 bis -250 ppm wurden äußerst breite, sich überlagernde Resonanzen geringer Intensität detektiert, die auch bei der NMR-spektroskopischen Analyse von Lösungen bekannter Nickel(I)-Komplexe mit $S = \frac{1}{2}$ beobachtet wurden.^[167] Die ESR-spektroskopische Analyse bestätigte das Vorliegen von Nickel(I)-Verbindungen mit $S = \frac{1}{2}$. Allerdings wurde ein komplexes ESR-Spektrum erhalten. Dieses könnte auf die Bildung mehrerer Nickel(I)-Komplexe schließen lassen. Es lagen keine Hinweise auf die Koordination von Distickstoff vor, da nach der Reaktion sowohl in An- als auch in Abwesenheit von N_2 identische ^1H -NMR- und IR-Spektren erhalten wurden. So war davon auszugehen, dass bei der Reaktion von **69** und KC_8 in Gegenwart von Distickstoff ein zu **70** analoger Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}^7}\text{Ni}^{\text{I}})_2]$, **71**, gebildet worden war (siehe Abbildung 4.18).

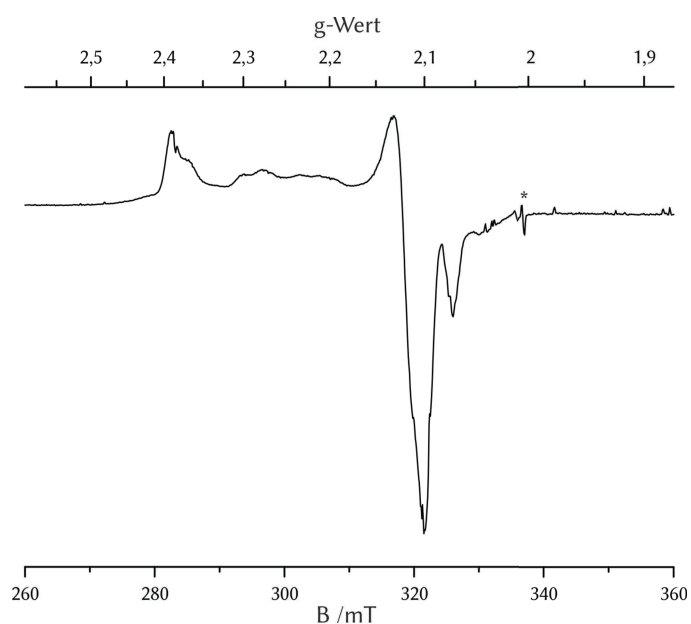


Abbildung 4.17 Bei 77 K aufgenommenes ESR-Spektrum (9.45 GHz) des Rohproduktes der Reduktion von **69** unter Verwendung von Kaliumgraphit in Anwesenheit von Distickstoff. * kennzeichnet eine messbedingte radikalische Verunreinigung.

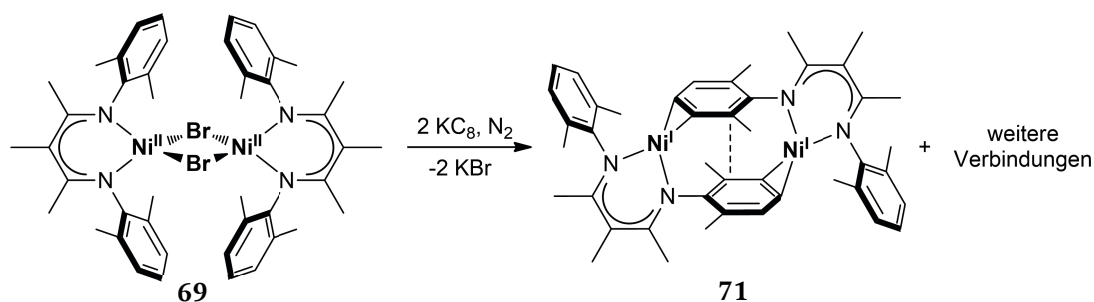


Abbildung 4.18 Die Reduktion von **69** durch Kaliumgraphit in Gegenwart von Distickstoff. Es bildete sich vermutlich u. a. der zu **70** isostrukturelle Nickel(I)-Komplex **71**.

4.1.1.4 Die Reaktivität von Nickel(I)-Komplexen mit unterschiedlichen

β -Diketiminatoliganden gegenüber schwach koordinierenden Molekülen

Das Vermögen von reduzierten β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen, schwach koordinierende Moleküle zu aktivieren, ist davon abhängig, welche Co-Liganden im verwendeten Nickel(I)-Komplex an das Nickelion koordinieren. Die reaktivsten Komplexe stellen diejenigen dar, die die am schwächsten gebundenen Co-Liganden enthalten: Aus den Ergebnissen früherer Arbeiten der Arbeitsgruppen um LIMBERG, STEPHAN sowie DRIESS für Nickel(I)-Komplexe mit $[L^{Me_2}]$ -Liganden kann das in Abbildung 4.19 dargestellte Schema abgeleitet werden (siehe auch Abschnitt 2.2.2).^[102,123,132,137,168,172] Nach Reduktion des *at*-Komplexes **42** in Abwesenheit anderer Elektronenpaardonatoren bildet sich der Nickel(I)-Komplex **43**, dessen Nickelatome lediglich Kontakt zu einer $[(THF)LiBr]_2$ -Einheit haben, und der in Lösung langsam unter Eliminierung dieser Einheit zu **44** weiterreagiert.^[137,168] Sowohl **43** und **44** sind in der Lage, Distickstoff und Diwasserstoff zu aktivieren (siehe Abschnitt 2.2.2.3). Bei Reaktion des Chlorido-Nickel(II)-Komplexes **14** mit Kalium bildet sich in Toluol der Komplex **23** mit verbrückenden Toluolliganden, der nicht mit N_2 und H_2 reagiert.^[168] Der Toluolligand in **23** bindet also offenbar stärker an den Nickelzentren als Lithiumbromid an den Nickelionen in **43** bzw. die N-Arylsubstituenten an die Nickelionen in **44**.^[123,168] Dies wird plausibel, wenn man bedenkt, dass der Toluolligand in **23** im Zuge der Anbindung an zwei $[L^{Me_2}Ni^I]$ -Einheiten zwei Elektronen aufnimmt und so innerhalb von **23** am besten als $[PhMe]^{2-}$ -Ligand beschrieben werden kann; entsprechend liegen die Nickelionen als Nickel(II)-Ionen vor.^[102] Eine ähnlich effiziente Übertragung von Elektronendichte von Nickelionen auf Lithiumbromid bzw. den Arylliganden ist bei **43** bzw. **44** nicht beobachtet worden.^[168]

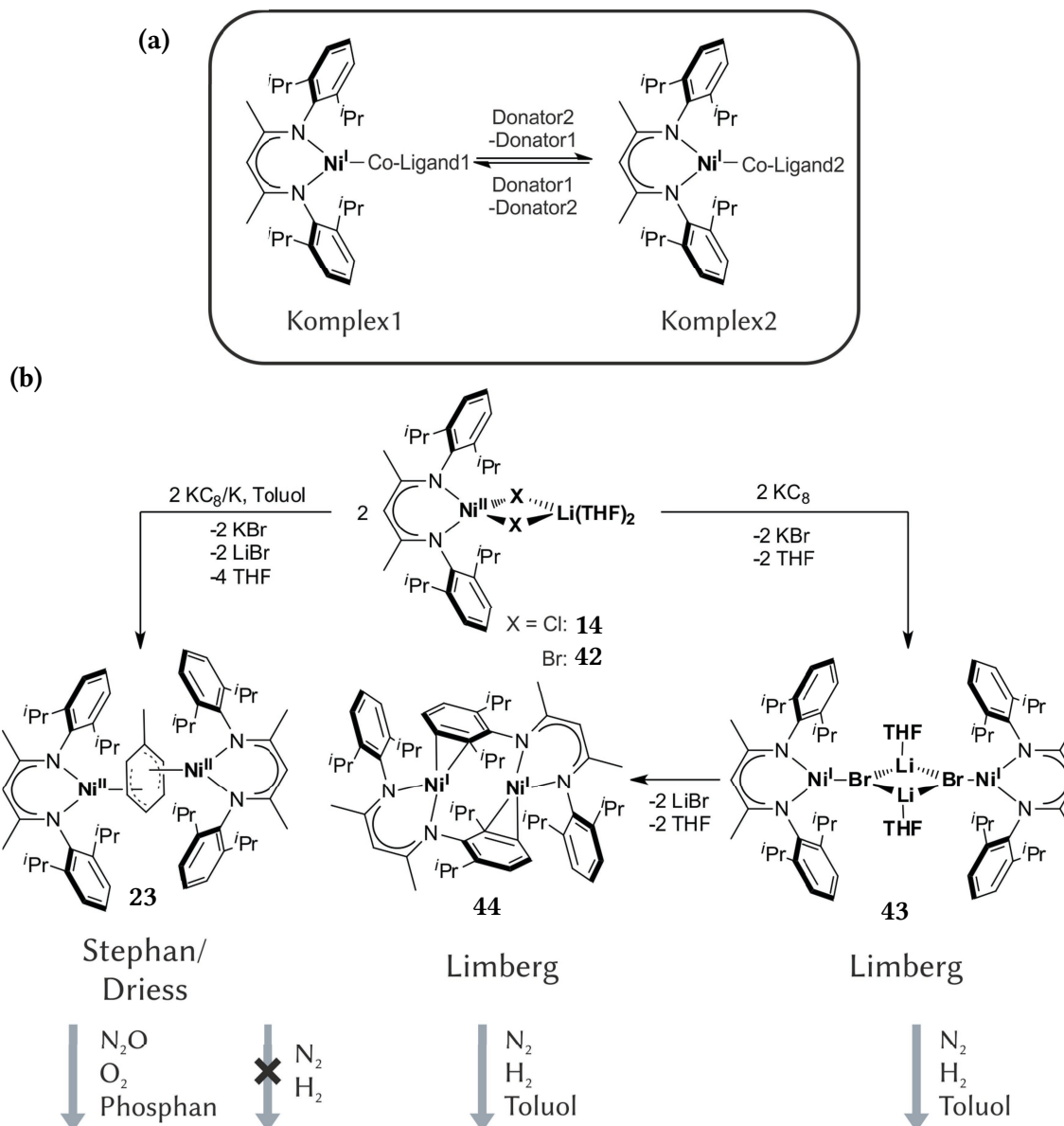


Abbildung 4.19 Reaktivität von $[L^{MeZ}]$ -Nickel(I)-Komplexen gegenüber kleinen Molekülen im Vergleich. (a) Entscheidend für die Reaktivität gegenüber unreaktiven Molekülen ist die Co-Ligand-Nickel(I)-Wechselwirkung: So reagiert Komplex1 nur dann mit Donator2 unter Verdrängung des Co-Liganden, wenn im entstehenden Komplex2 eine stärkere Co-Ligand2-Nickel-Bindung ausgebildet wird. (b) Bei Reduktion des *at*-Komplexes **14** bildet sich in Toluol der Nickel(II)-Komplex **23**, der mit N_2 und H_2 keine Reaktion eingeht, hingegen aber mit O_2 und N_2O reagiert. Lewis-Basen wie Phosphane verdrängen Toluol aus der Koordinationssphäre. In Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren bildet sich bei der Reaktion von **42** und KC_8 Komplex **43**, der in Lösung langsam zu **44** weiterreagiert. **43** und **44** reagieren mit Distickstoff, Diwasserstoff und Toluol. ^[102,123,132,137,168,172]

Für die erfolgreiche Aktivierung nur schwach koordinierender Moleküle müssen also reduzierte Nickel(I)-Komplexe mit möglichst schwach gebundenen Co-Liganden generiert werden. Für eine erfolgreiche Distickstoffaktivierung scheint der Zugang zu $[LNi^I(AMX)]$ (AM = Alkalimetallkation, X = Halogenid) entscheidend zu sein (siehe Abbildung 4.20). Entsprechende Nickel(I)-Komplexe, beispielsweise $K_2[(L^{Me6}Ni)(\mu_3-Br)_2]$, **72**, bzw. $K_2[(L^{Me7}Ni)(\mu_3-Br)_2]$, **73**, konnten, wie in Abschnitt 4.1.1.3 geschildert, über die Reduktion von Nickel(II)-Komplexen mit $[L^{Me6}]$ - bzw. $[L^{Me7}]$ -Liganden nicht zugänglich gemacht werden.

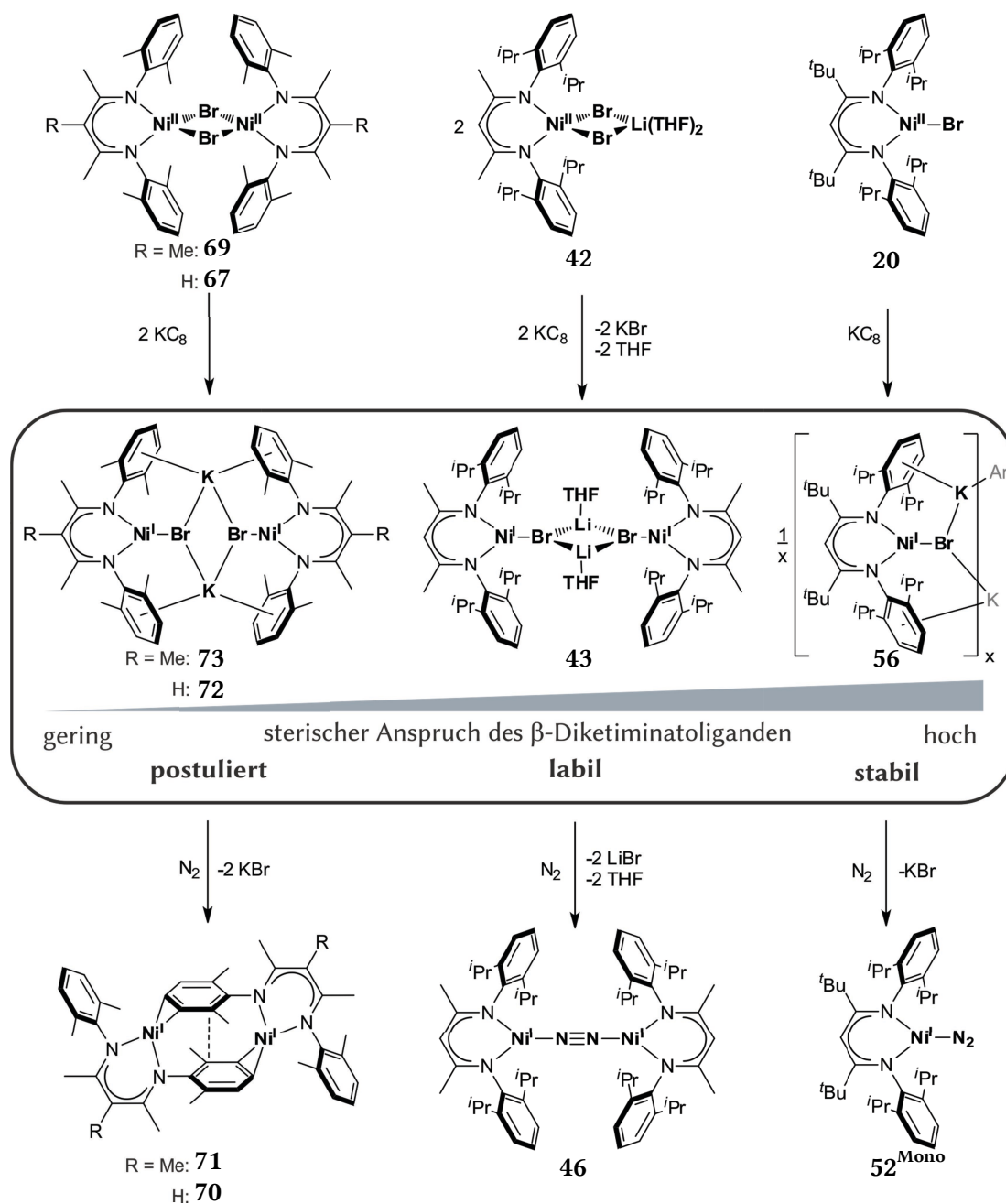


Abbildung 4.20 Zusammenhang zwischen dem sterischen Anspruch von β -Diketiminatoliganden und der Reaktivität von $[\text{LNi}^{\text{I}}(\text{AMX})]$ -Komplexen gegenüber N_2 . Die intermediär gebildeten Nickel(I)-Komplexe **72** und **73** eliminieren auch in Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren Kaliumbromid, da der Arylsubstituent als Co-Ligand fungieren kann. Es bilden sich **70** und **71**, die nicht mit Distickstoff reagieren, weil die Aryl-Nickelbindung zu stark ist. Wird dagegen der $[\text{L}^{\text{Me}2}]$ -Nickel(II)-Komplex **42** mit KC_8 reduziert, ist der Nickel(I)-Komplex **43** isolierbar, der bei längerer Lagerung in Lösung labil ist und dann ebenfalls unter Eliminierung von Lithiumbromid reagieren kann.^[168] Mit Distickstoff bildet **43** den N_2 -Komplex **46**. Wird der L^{tBu} -Nickelkomplex **20** mit KC_8 umgesetzt, entsteht **56**. **56** bildet mit N_2 den Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **52**.

Ob Nickel(I)-Komplexe des Typs $[\text{LNi}^{\text{I}}(\text{AMX})]$ isolierbar sind, wird durch die sterischen Eigenschaften des jeweils verwendeten β -Diketiminatoliganden maßgeblich beeinflusst. Bei Verwendung von $[\text{L}^{\text{Me}6}]$ oder $[\text{L}^{\text{Me}7}]$ -Liganden führt die Reduktion von **67** bzw. **69** unter Verwendung von KC_8 vermutlich intermediär zu **72** bzw. **73**. Es kommt aber unmittelbar zu einer intramolekularen Reaktion, bei der der Arylsubstituent als Co-Ligand fungiert. Nach

Dimerisierung zweier $[\text{LNi}^{\text{I}}]$ -Komplexfragmente stellt **70** bzw. **71** das Reaktionsprodukt dar. **70** und **71** sind inert gegenüber Distickstoff (siehe Abschnitt 4.1.1.3), vermutlich weil die Aryl-Nickelbindung zu stark ist.ⁱ Auch die $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ - bzw. $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Komplexe **23** bzw. **58** besitzen π -Elektronendonatoren als Co-Liganden und reagieren nicht mit Distickstoff.^[137,168] Wird dagegen der $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ -Nickel(II)-Komplex **42** mit KC_8 reduziert, konnte der Nickel(I)-Komplex **43** isoliert werden, der in Gegenwart von Distickstoff den N_2 -Komplex **46** bildet.^[137,168] **43** ist aber bei Lagerung in Lösung labil und reagiert weiter zu dem zu **70** isostrukturellen Nickel(I)-Komplex **44**, der sich ebenfalls in Kontakt mit Distickstoff zum N_2 -Komplex **46** umsetzt (siehe Abschnitt 2.2.2).^[137,168] Offensichtlich ist in **44** die Bindung zwischen den Arylsubstituenten und den Nickelionen weniger stark als in **70** bzw. **71**. Indizien hierfür liefert der Vergleich der Molekülstruktur von **44** mit jener von **70** (siehe Abschnitt 4.1.1.3). Bei der Reaktion des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(II)-Komplexes **20** mit KC_8 entstand der Nickelkomplex **56**, bei dem der Arylsubstituent nicht als intramolekularer Donator fungieren kann. Der Grund dafür ist der große sterische Anspruch des Liganden: Wie beim $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ -Liganden enthält auch der $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Ligand *N*-Arylsubstituenten mit raumgreifenden *i*-Propylgruppen; diese werden aber durch die im Rückgrat befindlichen *tert*-Butylsubstituenten stärker in Richtung des Co-Liganden verschoben als dies durch die Methylsubstituenten im Rückgrat des $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ -Liganden der Fall ist.^j **56** geht entsprechend keine Reaktionen mit sich selbst, aber mit Distickstoff unter Bildung des Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes **52** ein.

Anders als bei der Aktivierung von Distickstoff an Eisenkomplexen ist für Nickel(I)-Komplexe eine Kooperation mehrerer β -Diketiminato-Nickel(I)-Fragmente nicht notwendig. Bedingung für die Bildung von N_2 -Komplexen scheint lediglich eine möglichst Lewis-saure, freie oder mit einem sehr schwachen Liganden (zum Beispiel einer Alkalimetallhalogenid-Einheit) besetzte Koordinationsstelle zu sein. Bei β -Diketiminato-Eisen(I)-Komplexen erfolgt dagegen nur dann eine N_2 -Anbindung, wenn eine Kooperation mehrerer $[\text{LFe}^{\text{I}}]$ -Fragmente möglich ist (siehe Abschnitt 2.1.3).^[145,147,151,153,154] Für die Synthese von Distickstoff-Eisenkomplexen ist offenbar ein an das Eisenion koordinierender Donator weniger bedeutsam: Die Distickstoff-Eisen-Komplexe **5** und **8** (siehe Abschnitt 2.1.3) wurden in THF oder Diethylether synthetisiert oder kristallisiert, obwohl diese wesentlich stärkere Elektronenpaardonatoren als N_2 darstellen. Die geringere Reaktivität der Distickstoff-Eisen-Komplexe gegenüber Elektronenpaardonatoren ist wahrscheinlich auf den hohen Aktivierungsgrad des N_2 -Liganden, der mit Eisenionen eine bessere Rückbindung eingeht als mit Nickelionen, zurückzuführen.^[141,150]

ⁱ Bei **70** und **71** handelt es sich dennoch um reaktive Verbindungen: Sie reagieren bereitwillig mit stärkeren Lewis-Basen als Distickstoff. Nach kurzer Kontaktzeit mit Luft konnte der zum Hydroxido-Nickel(II)-Komplex **25** isostrukturelle Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{Me}_6}\text{Ni}^{\text{II}}](\mu\text{-OH})_2$ isoliert werden.

^j Der höhere sterische Anspruch des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden ist auch der Grund, warum $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (**20**) ein mononuklearer Komplex ist, während es sich beim $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ -Derivat $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}](\mu\text{-Br})_2$ (**45**) um einen dinuklearen Komplex handelt (siehe auch Abschnitt 2.2.1).

4.1.2 Die Aktivierung von Schwefelhexafluorid

Schwefelhexafluorid ist ein inertes Molekül, über dessen Aktivierung in der Literatur selten berichtet wurde. Nur in Arbeiten der Arbeitsgruppe um ERNST wurde überhaupt eine Aktivierung von SF_6 in der Koordinationssphäre von Metallen erreicht. Allen SF_6 -Aktivierungsstudien gemein ist, dass wenig über die ablaufenden Reaktionsmechanismen bekannt ist. Es wurden weder metallhaltige Zwischenstufen, noch Intermediate mit S–F-Bindungen identifiziert oder charakterisiert (siehe Abschnitt 1.4.1).

Die distickstoffaktivierenden Komplexe **52** und **55** können, wie im Abschnitt 2.2.2.3 am Beispiel der Funktionalisierung von CO und CO_2 gezeigt wurde, als Vorläuferkomplexe für die Aktivierung kleiner Moleküle fungieren. **52** und **55** dienten dabei als Quelle für Nickel(I)- und formale Nickel(0)-Verbindungen $[\text{LNi}^{\text{I}}]$ und $[\text{LNi}^0]$: In Gegenwart von Elektronenpaardonatoren, die stärker sind als Distickstoff, wurde dieser freigesetzt. Obwohl Nickel(I)-Komplexe auch mit sterisch weniger anspruchsvollen $[\text{L}^{\text{Me}2}]$ -Liganden zugänglich sind (siehe die Abschnitte 2.2.2.3 und 4.1.1.3), wurde in den folgenden Studien das Reaktionsverhalten von Nickel(I)-Komplexen mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden, namentlich **52** und **55**, untersucht. Die Verwendung dieses Liganden bot den Vorteil, dass das Spektrum möglicher Produkte nach erfolgreicher Substrataktivierung geringer ist. Dies kann bei Vergleich der Synthese eines Chlorido-Nickel(II)-Komplexes mit $[\text{L}^{\text{Me}2}]$ -Liganden mit der Synthese eines Bromido-Nickel(II)-Komplexes mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden leicht vergegenwärtigt werden: Während nach der Umsetzung des Lithiumsalzes des $[\text{L}^{\text{Me}2}]$ -Liganden **13** mit Nickel(II)-Chlorid in Abhängigkeit vom verwendeten Lösemittel die Entstehung von bis zu vier verschiedenen Chlorido-Nickel(II)-Komplexen, nämlich **14**, **15**, **16** und **17**, beobachtet worden war, entstand bei der analogen Umsetzung des Lithiumsalzes des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden **19** mit Nickel(II)-Chlorid lediglich der Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18**, bzw. bei der Umsetzung von **19** mit $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ der Bromido-Nickel(II)-Komplex **20** (siehe Abbildung 2.6 auf Seite 19 und Abbildung 2.7 auf Seite 20).^[133,134,164,165,168]

4.1.2.1 In-situ NMR- und IR-Spektroskopische Analyse der SF_6 -Aktivierung

Werden die Distickstoff-Komplexe **52** und **55** Elektronenpaardonatoren wie z. B. Kohlenstoffmonoxid ausgesetzt, erfolgt die Substitution von Distickstoff zugunsten des stärkeren Elektronenpaardonators (siehe Abschnitt 2.2.2.3). Bei Schwefelhexafluorid handelt es sich jedoch um einen äußerst schwachen Elektronenpaardonator (siehe Abschnitt 1.4.1), der erwartungsgemäß nicht an die Lewis-sauren Nickelionen in **52** und **55** koordinieren sollte. Dennoch reagierten **52** und **55** in Kontakt mit Schwefelhexafluorid bereits bei Raumtemperatur. Wurde der zweifach reduzierte Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **55** gelöst in Benzol in einem Glasgefäß einer Schwefelhexafluoridatmosphäre ausgesetzt, kam es innerhalb von Sekunden zu einer Verfärbung der violetten Lösung nach rotbraun und – abhängig von der gewählten

relativen Stoffmenge an SF_6 – innerhalb weniger Minuten bzw. Stunden zur Bildung einer braungrünen Suspension. Die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile erhaltenen Feststoffs wies auf das Vorliegen eines komplexen Gemisches von mindestens fünf verschiedenen para- und diamagnetischen Nickel(II)-Verbindungen hin. Eine Elementaranalyse (C,H,N,S) wies auf die Abwesenheit von Schwefel hin, während die Fluorelementaranalyse einen Fluorgehalt von 5.54% bewies. Als Quelle des Fluors kam nur das verwendete SF_6 infrage.^k Im Infrarotspektrum wurden neben sich überlagernden, für β -Diketiminatoliganden charakteristischen Signalen auch Schwingungsbanden bei 3653 und 3602 cm^{-1} detektiert. Diese deuteten auf das Vorliegen von Hydroxido-Nickelkomplexen hin, jedoch war auch denkbar, dass sie zu Valenzschwingungen von Hydrofluoriden gehören. Der von HORN beschriebene homotrinnukleare Hydroxido-Nickel(II)-Komplex $[\{\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\}_2\text{Ni}^{\text{II}}]$, **74**, konnte schließlich anhand seiner charakteristischen ^1H -NMR-Signatur unter den Produkten identifiziert werden.^l Die Quelle für die in **74** vorhandenen Hydroxidogruppen war jedoch zunächst unklar. Die Kontamination des verwendeten Schwefelhexafluorids^k sowie Lösemittels mit Spuren von Wasser und/oder Disauerstoff konnte ausgeschlossen werden: Nach zusätzlicher Trocknung des Lösemittels unter Verwendung von Kaliumgraphit und nach Durchleiten des Schwefelhexafluorids durch flüssiges Natrium vor der Umsetzung kam es noch immer zur Bildung von Hydroxido-Nickel(II)-Komplexen wie **74**.^m Folglich wurde die aus Glas bestehende Gefäßwand als Quelle für die Hydroxidogruppen vermutet. Tatsächlich zeigte sich bei Verwendung von PFA-Gefäßen anstelle von Glasgefäßen eine Veränderung des Reaktionsverlaufes:ⁿ Wurde eine benzolische Lösung von **55** in einem PFA-Gefäß einer Argon/ SF_6 -Atmosphäre ausgesetzt, kam es zu einer sofortigen Verfärbung der tiefvioletten Lösung nach rotbraun. Abhängig von den gewählten Äquivalenten an SF_6 wurde nach ein bis sechzehn Stunden eine intensiv gefärbte, grünblaue Suspension erhalten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile konnte ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden, der in Dichlormethan gut (grünblaue Lösung), in THF, in Benzol und in Toluol moderat sowie in *n*-Hexan (bräunliche Lösung) schlecht löslich war. ^1H -NMR-spektroskopisch konnten in Benzol- d_6 die Signaturen zweier Nickel(II)-Komplexe identifiziert werden. Diese wurden dem Sulfido-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-S})]$, **75**, und dem Fluorido-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$, **76**, zugeordnet (die

^k Die Reinheit des verwendeten SF_6 wurde vom Hersteller als UHG (Ultra High Grade) angegeben.

^l Bei **74** handelt es sich um einen Nickel(II)-Komplex, der durch Reaktion des Bromido-Nickel(II)-Komplexes **20** und Tetrabutylammoniumhydroxid dargestellt werden konnte. **74** wurde von HORN NMR-, IR- und ESI-MS-spektroskopisch sowie röntgenstrukturanalytisch charakterisiert.

^m Die Reaktion von Schwefelhexafluorid mit flüssigem Natrium wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während in einigen Quellen davon berichtet wird, dass bereits ab einer Temperatur von 200 °C eine Reaktion zwischen Natrium und SF_6 stattfindet, werden in anderen Quellen Temperaturen am Siedepunkt von Natrium diskutiert (siehe Abschnitt 1.4.1 für Details).^[34,41–43] Hier wurde eine Temperatur von 105 °C gewählt, was eine Reaktion des verwendeten SF_6 mit Natrium insbesondere auch aufgrund der kurzen Kontaktzeit ausschließt.

ⁿ PFA = Perfluoralkoxypolymer, ein vollständig fluorierter Kunststoff, der aus Tetrafluorethylen und Perfluoralkoxyvinylethern hergestellt wird.

Zuordnung erfolgte auf Basis der in Abschnitt 4.1.2.2 dargelegten Ergebnisse). Das Vorliegen des Nickel(II)-Komplexes **75** implizierte, dass das Schwefelatom von SF_6 im Zuge der Reaktion mit **55** acht Elektronen aufgenommen haben musste, und von Oxidationsstufe +VI zu Oxidationsstufe –II in **75** reduziert worden war. Da ein Äquivalent **55**, bei dem sich die Nickelatome in der formalen Oxidationsstufe 0 befinden, beim Übergang zu Nickel(II)-Komplexen maximal vier Elektronen liefern kann, waren also zwei Äquivalente **55** notwendig, um ein Äquivalent Schwefelhexafluorid vollständig zu reduzieren. Daraus ergab sich die in Abbildung 4.21 dargestellte Reaktionsgleichung.^o

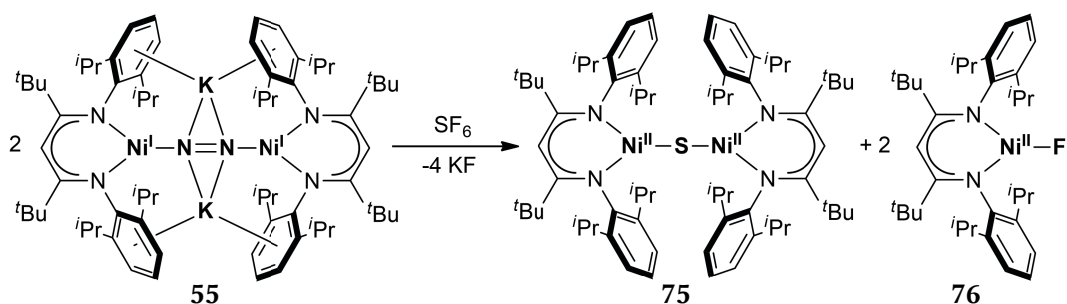


Abbildung 4.21 Reaktion von zwei Äquivalenten **55** und einem Äquivalent Schwefelhexafluorid. Es entstehen ein Äquivalent des Sulfido-Nickel(II)-Komplexes **75** und zwei Äquivalente des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76**.

Die Reaktion von einem Äquivalent SF_6 und zwei Äquivalenten **55** wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt (siehe Abbildung 4.22). Die Protonenresonanzen des diamagnetischen Edukts **55** wichen nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten äußerst breiten, sich überlagernden Signalen. Ähnlich breite Resonanzen waren bereits bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse von anderen β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen beobachtet worden (siehe auch Abschnitt 4.1.1.2).^[167] Vier Stunden nach SF_6 -Zugabe konnte ein für paramagnetische Nickel(II)-Verbindungen mit L^{tBu} -Liganden charakteristischer Signalsatz detektiert werden. Dieser ließ sich **76** zuordnen (siehe Abschnitt 4.1.2.2). Nach 16 Stunden wurden die paramagnetisch verschobenen Resonanzen eines zweiten β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexes detektiert. Diese wurden dem Sulfido-Nickel(II)-Komplex **75** zugeordnet.

^o Im Zuge der Reaktion entstandenes Kaliumfluorid wurde qualitativ ^{19}F -NMR-spektroskopisch identifiziert (siehe Abschnitt 4.1.2.4).

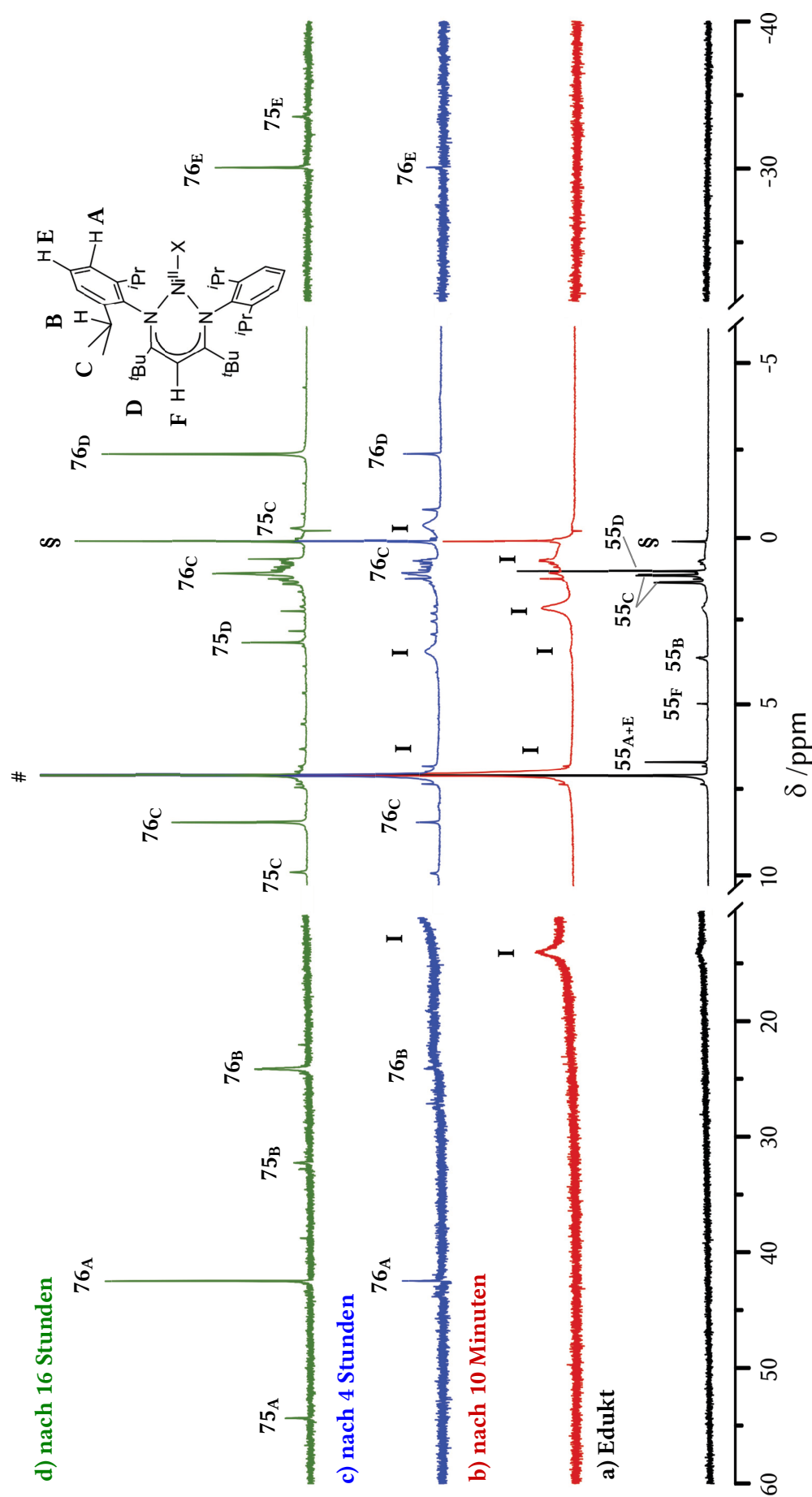


Abbildung 4.22 ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung (300.1 MHz) der Reaktion von **55** mit SF_6 . **a)** Diamagnetisches Edukt **55**. **b)** Zehn Minuten nach SF_6 -Zugabe: Die NMR-Signatur von **55** war breiten, sich überlagernden Signalen gewichen. **c)** Vier Stunden nach SF_6 -Zugabe. Neben breiten Resonanzen wurden die paramagnetisch verschobenen Resonanzen des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** beobachtet. **d)** Nach 16 Stunden wurden die NMR-Signaturen der Fluorido- und Sulfido-Nickel(II)-Komplexe **76** und **75** identifiziert. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind die Bereiche von 60 bis 11 ppm sowie von -20 bis -40 ppm um den Faktor 16 vergrößert, und das Spektrum des Edukts um den Faktor zwei verkleinert. Die Buchstaben von **A** bis **F** stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden her. Mit **§** sind die Resonanz des Standards (TMS), mit **#** das Restprotonensignal von Benzol- d_6 und mit **I** Resonanzen, die auf das Vorliegen von Nickel(I)-Verbindungen zurückgeführt werden können, gekennzeichnet.

Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet. **75** und **76** wurden in einer stöchiometrischen Reaktion von zwei Äquivalenten **55** mit SF_6 in einem Verhältnis von 1:2 und in Ausbeuten von 60% bzw. 75% gebildet. Dies wurde ^1H -NMR-spektroskopisch in Gegenwart von TMS (Tetramethylsilan) nachgewiesen (siehe Abbildung 4.23).^P

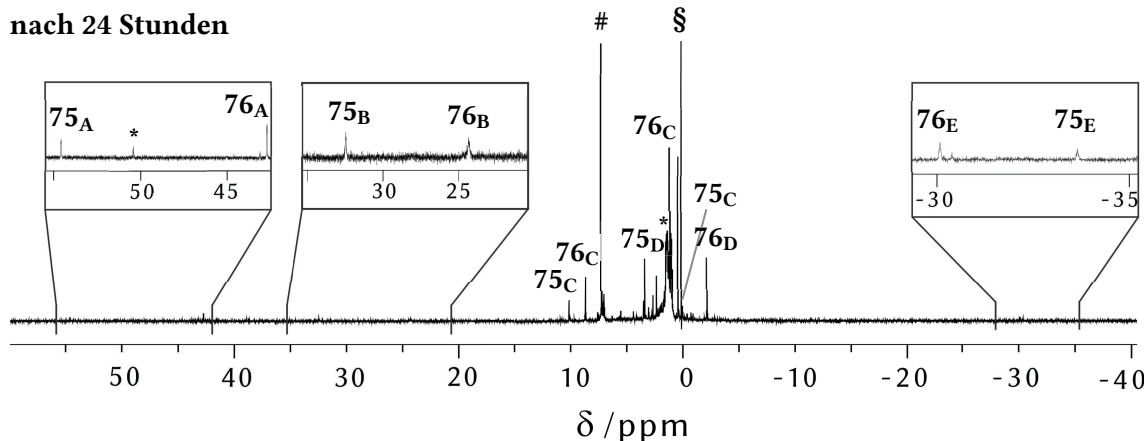


Abbildung 4.23 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) der Reaktion von zwei Äquivalenten **55** mit einem Äquivalent SF_6 nach 24 Stunden. **75** und **76** sind in einem Verhältnis von 1:2 und in Ausbeuten von 60% bzw. 75% entstanden. Mit den Buchstaben **A** bis **E** wird der Zusammenhang der Protonenresonanzen zu dem entsprechenden Protonen des β -Diketiminatoliganden hergestellt. Mit # sind das Restprotonensignal von Benzol- d_6 , mit § die Resonanz des Standards (Tetramethylsilan) und mit * die Resonanzen einer paramagnetisch Verunreinigung gekennzeichnet.

Um die Umsetzung von SF_6 bei der Reaktion mit **55** weiter zu belegen, wurde die SF_6 enthaltene Gasphase über einer Lösung von **55** in Benzol infrarotspektroskopisch analysiert. Die zügige Abnahme der Absorption der ν_3 -Schwingungsbande (948 cm^{-1})^[187] des SF_6 -Moleküls ließ auf eine zügige Abnahme der Gasphasenkonzentration von SF_6 schließen (siehe Abbildung 4.24).

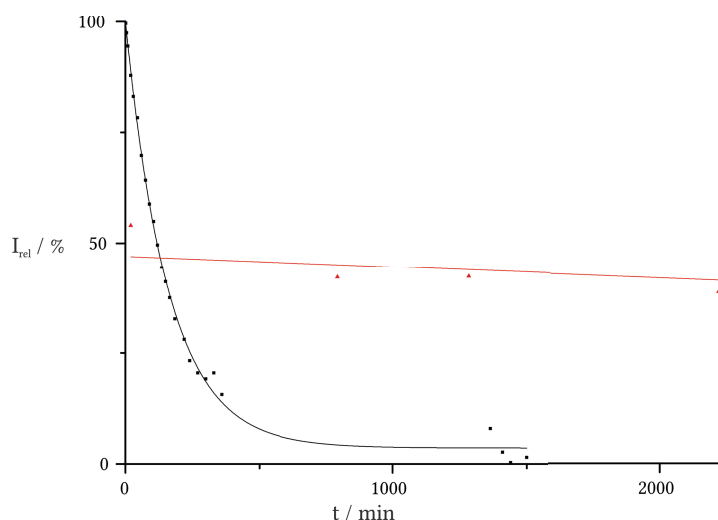


Abbildung 4.24 Veränderung der Intensität der ν_3 -Schwingungsbande (948 cm^{-1}) von SF_6 in der Gasphase über einer Lösung von **55** in Benzol (schwarz). Die Reaktion wurde äquimolar durchgeführt. In rot dargestellt ist die zeitliche Entwicklung der ν_3 -Schwingungsbande in Gegenwart von **20** anstelle von **55**, wobei die Anfangskonzentration von SF_6 in der Gasphase nur halb so hoch gewählt wurde.

^P Die Protonensignale von paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden sind in ^1H -NMR-spektroskopischen Experimenten integrierbar, weil die Relaxationszeiten der Protonen ungewöhnlich lang sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Details über die Ursache dieser langen Relaxationszeiten).

Wurden Lösungen von **52** oder **55** mit mehr als fünf Äquivalenten Schwefelhexafluorid in Kontakt gebracht, kam es zu einer Erhöhung der relativen Ausbeute von **76** bei gleichzeitiger Abnahme der Ausbeute von **75** (siehe Tabelle 4.2).^q

Tabelle 4.2 ¹H-NMR-spektroskopisch ermitteltes Verhältnis der Produkte **75** und **76** abhängig von den eingesetzten Äquivalenten Schwefelhexafluorid bezogen auf ein Äquivalent **55**. Bei Reaktionen von überstöchiometrischen Mengen an SF₆ wurde überproportional mehr Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** gebildet. Gleichzeitig sank der Anteil an **75** und damit nickelgebundenem Schwefel.

Experiment	Äquivalente SF ₆	75	76
laut Reaktionsgleichung	0.5	1	2
1	2	1	2
2	6	1	3
3	350	1	50

Dieses Resultat ließe sich beispielsweise mit der Bildung elementaren Schwefels erklären. Bei der Analyse der Elementarzusammensetzung des Rohproduktes einer Reaktion von 350 Äquivalenten SF₆ mit **55** wurden jedoch nur Spuren an elementarem bzw. metallgebundenem Schwefel nachgewiesen, obwohl das Verhältnis von **75:76** bei 1:50 lag. Ein Reaktionsmechanismus, der diesem Phänomen gerecht wird, wird in den Abschnitten 4.1.2.3 (Nickel(I)-Intermediate der SF₆-Aktivierung) bzw. 4.1.2.4 (Intermediate mit S-F-Bindungen) hergeleitet und im Abschnitt 4.1.2.6 (Der Reaktionsmechanismus der SF₆-Aktivierung an **55**) zusammengefasst. Im folgenden Abschnitt werden die Isolierung von **75** und **76** nach der Reaktion von **55** mit SF₆ sowie die Entwicklung alternativer Syntheserouten thematisiert.

^q **52** reagiert ebenfalls mit Schwefelhexafluorid. Im Abschnitt 4.1.2.6, der den Mechanismus der SF₆-Aktivierung durch **55** behandelt, wird näher auf die zugrundeliegende Reaktionsfolge eingegangen.

4.1.2.2 Isolierung und Alternativsynthese der Produktkomplexe

Bei der Reaktion von **55** mit Schwefelhexafluorid entstanden wie beschrieben die Nickel(II)-Komplexe **75** und **76**. In diesem Abschnitt wird näher auf ihre Isolierung, Charakterisierung und alternative Syntheserouten eingegangen.

Zur Isolierung des Sulfido-Nickel(II)-Komplexes **75** wurden nach beendeter Reaktion von **55** mit SF₆ alle flüchtigen Bestandteile der grünblauen Suspension entfernt. Der resultierende dunkelgrüne Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert und die braune Lösung vier Wochen lang bei –30 °C gelagert. Der nahezu schwarze Rückstand enthielt neben amorpher Substanz, die unlöslich in organischen Lösemitteln und Wasser war, Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die ermittelte molekulare Struktur von **75** ist in Abbildung 4.25 gezeigt.

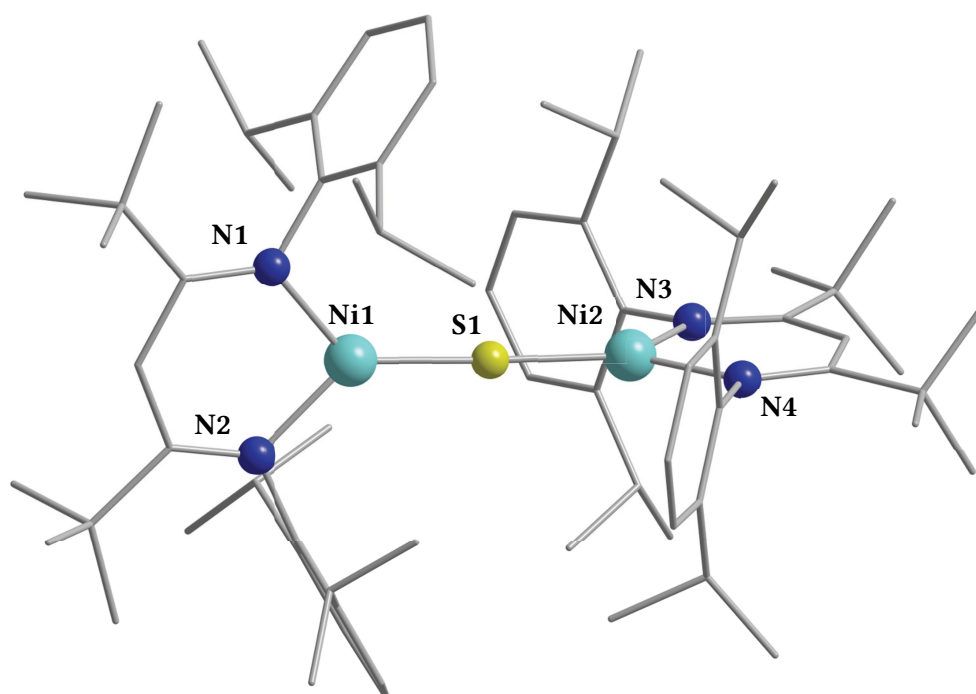


Abbildung 4.25 Molekülstruktur von **75** im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome sowie ein Molekül *n*-Hexan nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1–S1 2.0675(7), Ni2–S1 2.0651(7), Ni1–N1 1.913(2), Ni1–N2 1.907(2), Ni2–N3 1.910(2), Ni2–N4 1.906(3). Ausgewählte Bindungs- und Torsionswinkel(°): Ni2–S1–Ni1 177.85(5), N1–Ni1–N2 95.36(9), N1–Ni1–S1 132.71(7), N2–Ni1–S1 131.93(7), N3–Ni2–N4 95.19(10), N3–Ni2–S1 132.19(9), N4–Ni2–S1 132.60(9), N1–N2–N3–N4 86.26(10).

In **75** koordinieren zwei [L^{tBu}Ni^{II}]-Einheiten ein im Molekülzentrum befindliches Sulfidion. Die beiden Nickelionen sind dabei jeweils trigonal-planar von dem Schwefelatom sowie von zwei Stickstoffatomen des jeweiligen β -Diketiminatoliganden in einer Y-förmigen Geometrie umgeben (Summe der Bindungswinkel 359.98(10)° für Ni1 bzw. 360.00(9)° für Ni2). **75** weist eine seltene, annähernd lineare [M^x(μ -S)M^x]^{2x-2}-Einheit (Ni1–S1–N2 177,85(5)°) auf.^[188,189,190–192] Die trigonal-planare Koordination von Nickel(II)-Ionen in einer solchen Einheit war bis dahin

präzedenzlos. Die Nickel-Schwefel-Abstände in **75** betragen 2.0675(7) Å (Ni1–S1) bzw. 2.0651(7) Å (Ni2–S1). Sie sind vergleichbar mit jenen eines literaturbekannten Nickel(II)-Komplexes mit einer $[\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}$ -Einheit (Ni–S = 2.071 Å), der zusätzlich Thioetherliganden enthält und dessen Nickelionen tetraedrisch umgeben sind. Die Nickel-Schwefel-Abstände sind länger als in einem Nickel(II)-Komplex, der das gleiche Strukturmotiv aufweist (Ni–S 2.034 Å), und der Phosphanliganden und Nickelionen enthält, die tetraedrisch umgeben sind.^[188,190] In **75** ist der Torsionswinkel zwischen den beiden durch die β -Diketiminatoliganden und das Nickelatom aufgespannten $\text{C}_3\text{N}_2\text{Ni}$ -Ebenen nahezu orthogonal (N1–N2–N3–N4 86.26(10)°). Dies ist auf die repulsive Wechselwirkung der Arylsubstituenten gegenüberliegender $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}]$ -Einheiten, die lediglich durch ein Schwefelatom miteinander verknüpft sind, zurückzuführen. Dieser gespannte Charakter des Moleküls schlägt sich auch in strukturellen Parametern nieder, die die Koordination der Nickelionen betreffen: Die Nickel-Stickstoff-Abstände sind im Vergleich mit anderen, trigonal-planaren $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(II)-Komplexen vergrößert (Ni1–N1 1.913(2) Å, Ni1–N2 1.907(2) Å, Ni2–N3 1.910(2) Å, Ni2–N4 1.906(3) Å gegenüber z. B. Ni–N 1.815(3) Å in **18**) und die N–Ni–N-Bindungswinkel verkleinert (N1–Ni1–N2 95.36(9)°, N3–Ni2–N4 95.19(10)° gegenüber 97.3(2)° in **18**).^[165,167,168,193,194] Daraus könnte sich wiederum eine weniger starke Ligand-Nickel-Wechselwirkung und somit eine höhere Labilität von **75** ergeben. Diese wäre wiederum im Einklang mit dem Befund, dass bei der Kristallisation die Bildung eines amorphen Feststoffs zu beobachten war, bei dem es sich wahrscheinlich um Nickelsulfid handelte.

Zur Validierung der Ergebnisse zur SF_6 -Aktivierung an **55** sollte ein alternativer Zugang zu **75** entwickelt werden. Hierzu wurde zunächst der Bromido-Nickel(II)-Komplex **20** mit den nukleophilen, Schwefel übertragenden Reagenzien Lithiumsulfid und Natriumsulfid umgesetzt. Wahrscheinlich trat aufgrund der geringen Löslichkeit von Lithiumsulfid bzw. Natriumsulfid in DCM und THF weder bei Raumtemperatur noch bei 40 °C bzw. 66 °C eine Reaktion mit **20** ein. Wurde dagegen elementarer Schwefel unter Verwendung von $\text{Li}[\text{HB}(\text{Et})_3]$ *in-situ* reduziert und das Produkt dieser Reaktion zu einer grünen Lösung von **20** in THF gegeben, wurde die Bildung einer schwarzen, Suspension beobachtet.^[195] Nach Filtration entzog sich der isolierte schwarze Feststoff aufgrund mangelnder Löslichkeit in organischen Lösemitteln und Wasser der ^1H -NMR-spektroskopischen Charakterisierung. Im Infrarotspektrum einer Feststoffprobe konnten keine für β -Diketiminatoliganden charakteristischen Banden detektiert werden. Bei Zusatz von konzentrierten Mineralsäuren wurde die Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet. Entsprechend wurde geschlussfolgert, dass es sich bei dem Feststoff um Nickelsulfid handelte. Das Filtrat wurde ebenfalls untersucht. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein bräunlicher Feststoff erhalten. Nach Extraktion mit C_6D_6 wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen: Neben nicht zugeordneten Resonanzen konnte die Signatur von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Li}(\text{THF})]$ **19** identifiziert werden. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde der in Abbildung 4.26 dargestellte Reaktionsverlauf angenommen: Im ersten Schritt der Reaktion

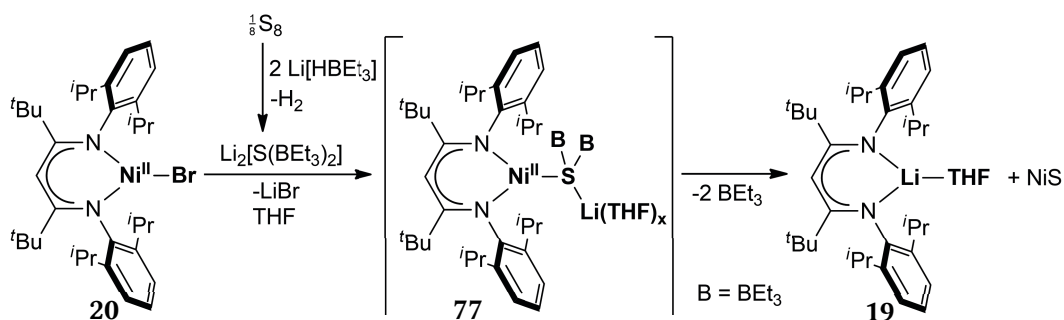


Abbildung 4.26 Reaktion von **20** und dem löslichen Addukt-Komplex $\text{Li}_2[\text{S}(\text{BEt}_3)_2]$, der *in-situ* durch Reduktion von elementarem Schwefel mit Lithiumtriethylborhydrid dargestellt wurde. Aus **20** bildet sich vermutlich zunächst ein Komplex mit terminaler Nickel-Schwefel-Bindung **77**. Aufgrund seines hohen Elektronenreichtums ist **77** labil und zersetzt sich unter Bildung von Nickel(II)-Sulfid und **19**.

reagierte **20** zu einem intermediären, mononuklearen Sulfido-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\{\mu\text{-S}(\text{BEt}_3)_x\}\text{Li}(\text{THF})_y]$, **77**, vermutlich mit einer terminalen Nickel-Schwefel-Einheit. Späte Übergangsmetallkomplexe mit terminalen Chalkogenidliganden sind äußerst elektronenreich und labil.^[196–198] Entsprechend ist denkbar, dass sich ein Komplex wie **77** bereits zersetzt, bevor die avisierte Folgereaktion mit überschüssigem **20** unter Bildung von **75** eintreten kann. Ausgehend von **77** ist die Eliminierung von Nickel(II)-Sulfid bei gleichzeitiger Bildung von **19** wahrscheinlich.

Eine alternative Synthesestrategie sah die Entfernung eines Silylrestes von einem mononuklearen Silylthiolato-Nickel(II)-Komplex im Zuge des nukleophilen Angriffs einer $[\text{Ni-F}]$ -Einheit wie in **76** vor. Eine solche Strategie wurde bereits durch HOLLAND und Mitarbeiter zur Synthese eines dinuklearen Eisenkomplexes, in dem die Eisenionen durch ein Sulfidion verbrückt sind, angewendet.^[191,192] Die Reaktion des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** mit äquimolaren Mengen Hexamethyldisilathian führte zum Trimethylsilylmercapto-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{SSiMe}_3]$, **78** (siehe Abbildung 4.27).

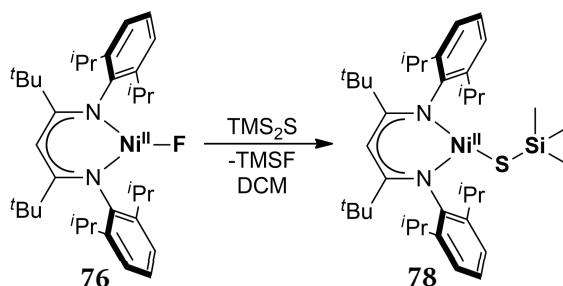


Abbildung 4.27 Synthese des Trimethylsilylmercapto-Nickel(II)-Komplexes **78** durch Umsetzung des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** mit Hexamethyldisilathian.

Nach Zugabe von Hexamethyldisilathian zu einer grünblauen Lösung von **76** in DCM erfolgte innerhalb von wenigen Minuten die Bildung einer rotbraunen Lösung von **78** und Fluorotrimethylsilan. Nach geeigneter Aufarbeitung wurde **78** als schwarzer Feststoff in einer Ausbeute von 72% isoliert. **78** ist leicht in DCM und moderat in *n*-Hexan löslich. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in Benzol- d_6 zeigte im Bereich von 55 und -220 ppm paramagnetisch

verschobene Resonanzen. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen von **78** ähneln eher jenen, die für den Sulfido-Nickelkomplex beobachtet wurden, als denen bekannter Thiolato-Nickel(II)-Komplexe (siehe Tabelle 4.3).^[127,167]

Tabelle 4.3 Vergleich der chemischen Verschiebungen der Resonanzen, die für den β -Diketiminatoliganden des jeweiligen Komplexes bei ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen in Benzol- d_6 erhalten wurden.^[128,168]

δ /ppm	<i>m</i> -ArH	Me ₂ CHAr	Me ₂ CHAr	Me ₂ CHAr	C(CH ₃) ₃	H(<i>p</i> -Ar)	α -CH
[L ^{<i>t</i>Bu} Ni ^{II} SPh]	44.6	27.6	7.9	6.6	5.1	-46.4	-199.2
[L ^{<i>t</i>Bu} Ni ^{II} SEt]	47.9	30.9	10.0	7.6	4.2	-54.0	-201.1
78	53.1	34.1	8.5	8.5	5.2	-44.6	-216.4
75	54.1	32.1	10.0	-0.1	3.2	-33.4	-218.7

Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Lagerung einer gesättigten Lösung von **78** in *n*-Hexan bei -30 °C erhalten. Die bei der Analyse gewonnenen Daten lassen allerdings eine Diskussion der Bindungsparameter nicht zu, da es sich um einen verzwilligten Kristall handelte. Die ermittelte Struktur von **78** ist in Abbildung 4.28 gezeigt.

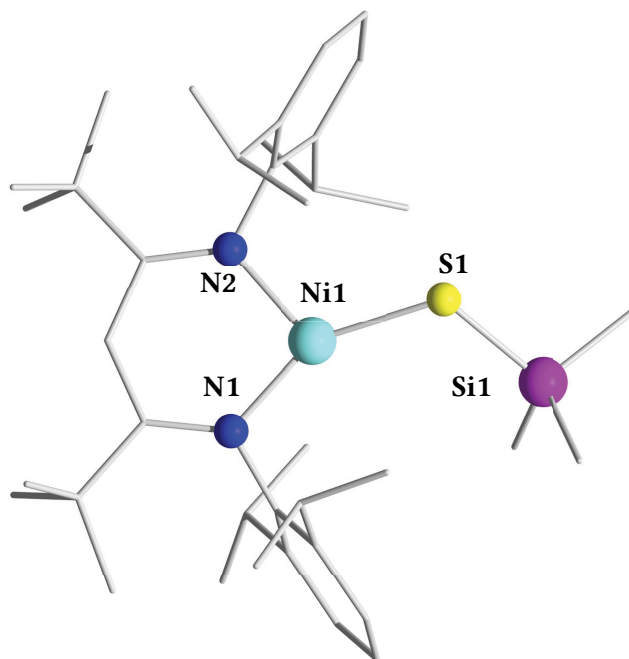


Abbildung 4.28 Molekülstruktur von **78** im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit werden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Die bei der Analyse gewonnenen Daten ließen allerdings die Diskussion der Bindungsparameter nicht zu.

Nach der erfolgreichen Synthese von **78** wurde dessen Reaktionsverhalten gegenüber **76** untersucht. Bei den Reaktionen von **78** mit **76** bzw. von **76** mit einem halben Äquivalent Hexamethyldisilathian TMS_2S bildeten sich wie bei der bereits beschriebenen Reaktion von **20** mit $\text{Li}_2[\text{S}(\text{BEt}_3)_2]$ schwarze Suspensionen. Der jeweils nach Abtrennung isolierte schwarze Feststoff entzog sich aufgrund seiner mangelnden Löslichkeit in organischen Lösemitteln einer NMR-spektroskopischen Charakterisierung. In Kontakt mit Mineralsäuren wurde

Schwefelwasserstoff freigesetzt. Im IR-Spektrum des schwarzen Feststoffs konnten keine für β -Diketiminato-Nickelkomplexe charakteristischen Banden beobachtet werden. Es wurde geschlussfolgert, dass es sich bei dem Feststoff abermals um Nickelsulfid handelte. Die Reaktionen wurden als NMR-Experiment in DCM- d_2 wiederholt: Sowohl bei der Umsetzung von **78** mit **76** als auch bei der Reaktion von **76** mit einem halben Äquivalent TMS_2S wurde ^1H - bzw. ^{19}F -NMR-spektroskopisch Fluorotrimethylsilan nachgewiesen. Entsprechend könnte in beiden Fällen ein anionischer Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{NiS}]^-$, **79**, der wie **77** eine terminale $[\text{Ni-S}]$ -Einheit besitzt, entstanden sein, der anschließend Folgereaktionen eingegangen ist. Um diese These zu verifizieren, wurde die direkte Synthese von **79** anvisiert: Zu **78** in Benzol- d_6 wurde Kaliumfluorid in Gegenwart von Kronenether gegeben. Bei Raumtemperatur trat jedoch keine Reaktion ein. Bei gleicher Reaktionsführung wurde in DCM nach Rühren über Nacht eine schwarze Suspension erhalten. Nach Abtrennung vom Filtrat wurde der erhaltene schwarze als Nickelsulfid identifiziert (siehe oben). Folglich wurde auch bei der Reaktion von **78** und Kaliumfluorid in Gegenwart von 18-Krone-6 vermutlich zunächst das instabile Anion **79** gebildet (siehe Abbildung 4.29).

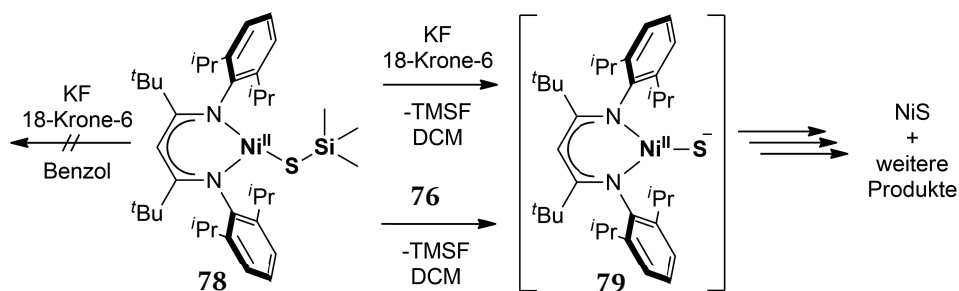


Abbildung 4.29 Reaktionen des Trimethylsilylmercapto-Komplexes **78** mit Fluoridquellen. Die Reaktionen von **78** und **76** bzw. Kaliumfluorid in Gegenwart von 18-Krone-6 führten vermutlich zu **79**. **79** besitzt einen terminalen Sulfido-Liganden und ist in DCM nicht stabil. Es bildete sich daher Nickelsulfid.

Über die beschriebenen Umsetzungen, die vermutlich intermediär zu dem terminalen Sulfido-Komplex **79** führen, war **75** somit nicht zugänglich. Entsprechend musste die Synthesestrategie für **75** angepasst werden. Da **75** bei der Reduktion von SF_6 gebildet wird, erschien es daher vielversprechend, **55** mit schwefelhaltigen Reagenzien, die Schwefel in der Oxidationsstufe ≥ 0 enthalten, einzusetzen. Elementarer Schwefel kam für eine Reaktion mit **55** nicht in Betracht, da einerseits DRIESS und Mitarbeiter bei der Reaktion von **23** mit S_8 keine Sulfido-Nickel(II)-Komplexe erhalten konnten (siehe Abschnitt 2.2.2.2),^[102,120,174] und da andererseits in früheren Arbeiten von PFIRRMANN zur Reaktion von **52** bzw. **55** mit elementarem Schwefel die Bildung von **75** nicht beobachtet wurde.^[168] Schwefeldichlorid erschien bestens für die Reaktion mit **55** geeignet, da es ein Schwefelatom in der Oxidationsstufe +2 enthält und **55** ein 4-Elektronen-Donor ist. Tatsächlich führte jedoch die Reaktion von **55** und SCl_2 zum Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18** wie die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse des Rohproduktes zeigte.

Nach Abschluss der hier beschriebenen Arbeiten berichteten HAYTON und Mitarbeiter über die erfolgreiche Stabilisierung eines Komplexes mit terminalen [Ni-S]-Einheit, was die Annahme zur intermediären Bildung solcher Komplexe auch bei den oben diskutierten Umsetzungen untermauert. Die Reaktion des Triphenylmethylmercapto-Nickel(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{STrt}]$, **80** (Trt = Triphenylmethyl), mit Kaliumgraphit führte in Gegenwart von Kronenether zu einem terminalen Sulfido-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-S})\text{K}(18\text{-Krone-6})]$, **81**, in dem ein Kaliumion die negative Ladung am Sulfidoliganden kompensiert (siehe Abbildung 4.30).^[196,197]

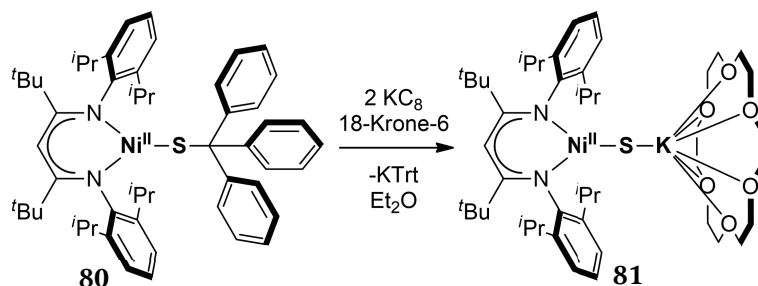


Abbildung 4.30 Darstellung des Sulfido-Nickel(II)-Komplexes **81**. Die Synthese von **81** wurde kürzlich von HAYTON und Mitarbeitern entwickelt.^[195,196]

81 stellt eine geeignete Vorläuferverbindung zur Synthese von homodinuklearen Komplexen $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\mu\text{-S})\text{ML}]$ (M = Metallion, L = Ligand) wie **75** ($\text{M} = \text{Ni}^{\text{II}}$, $\text{L} = \text{L}^{\text{tBu}}$) dar. Die Darstellung von **75** sowie die Studie von Reduktions- und Oxidationsreaktionen dieser Verbindung bleibt eine lohnenswerte Aufgabe für zukünftige Arbeiten.

Der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** wurde aus der Reaktion von **52** mit Schwefelhexafluorid in kristalliner Form isoliert: **52** wurde in einer gesättigten Lösung in Benzol in Kontakt mit einem Überschuss an SF_6 gebracht. Nach einer Woche wurden dunkelgrüne Einkristalle erhalten, die für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet waren. Nach Filtration, Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen am Hochvakuum wurde **76** schließlich in einer Ausbeute von 40% isoliert. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

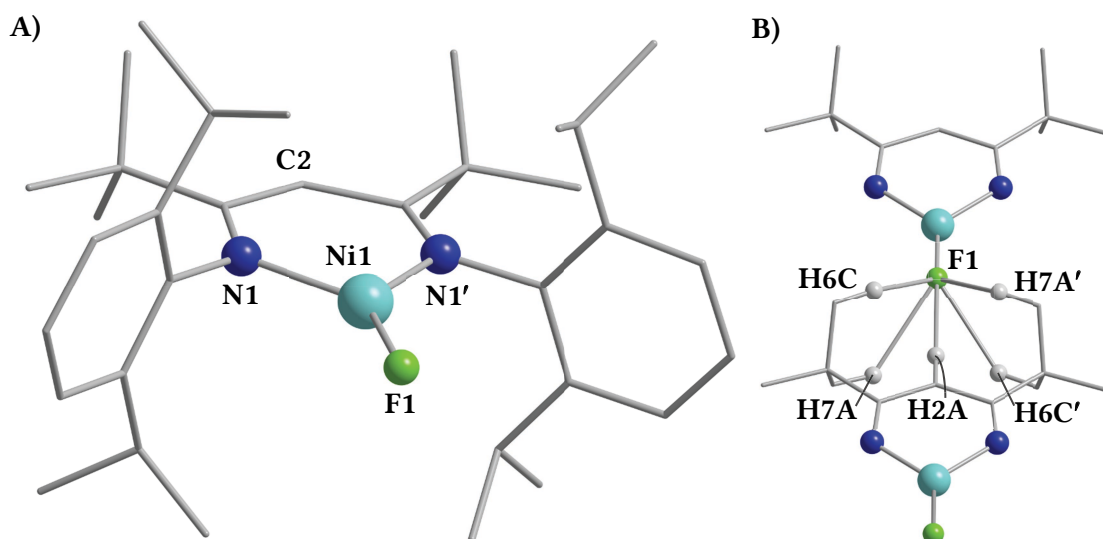


Abbildung 4.31 **A)** Molekülstruktur von **76** im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome nicht gezeigt. Durch die Atome C2, Ni1 und F1 verläuft eine C_2 -Symmetrieachse. Ausgewählte Bindungslängen (\AA): Ni1–F1 1.773(17), Ni1–N1 1.8835(13), Ni–N1' 1.8835(13). Ausgewählte Bindungswinkel($^\circ$): N1–Ni1–N1' 96.95(8), N1–Ni1–F1 131.52(4), N1'–Ni1–F1 131.52(4). **B)** Intermolekulare Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **76**. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die Di-*iso*-Propylsubstituenten an den Stickstoffatomen sowie die Wasserstoffatome, die keine intermolekulare Wechselwirkung mit dem Fluoratom F1 eingehen, nicht gezeigt. Ausgewählte Atomabstände (\AA): H2A–F1 2.60, H6C'–F1 2.61, H6C–F1 2.61, H7A–F1 2.68, H7A'–F1 2.68.

In der Einheitszelle von **76** existiert eine C_2 -Symmetrieachse, die durch H2A–C2–Ni1–F1 verläuft, wodurch je eine Hälfte des Moleküls symmetrieäquivalent zur anderen Hälfte ist. Das Nickelson wird von einem Fluoratom sowie den Stickstoffatomen des β -Diketiminatoliganden trigonal-planar koordiniert (Summe der Bindungswinkel: $359.99(9)^\circ$). **76** ist nach bestem Wissen damit der erste Fluorido-Nickel(II)-Komplex mit trigonal koordiniertem Nickelson, der strukturell charakterisiert wurde, und der zweite Übergangsmetallkomplex mit einem solchen Strukturmotiv.^[199] Die Nickel-Stickstoffbindungsängen betragen jeweils 1.8835(13) \AA und sind, wie auch der N1–Ni1–N1'-Bindungswinkel von $96.95(8)^\circ$, vergleichbar mit den Strukturparametern entsprechender bekannter β -Diketiminato-Komplexe mit dreifach koordinierten Nickel(II)-Ionen.^[165,167,168,193,194] Der Ni1–F1-Abstand beträgt 1.773(17) \AA und ist damit bedeutend kürzer als entsprechende Abstände in quadratisch-planaren und tetraedrischen Fluorido-Nickel(II)-Komplexen.^[200] In der Festkörperstruktur bilden Monomere von **76** lineare Ketten. Ursache hierfür sind womöglich schwache intermolekulare Wechselwirkungen des

Fluoratoms eines Monomers mit den Wasserstoffatomen der *tert*-Butylsubstituenten sowie dem α -ständigen Wasserstoffatom am Ligandenrückgrat eines benachbarten Monomers. Die jeweiligen H-F-Abstände von 2.60 bis 2.69 Å liegen im Bereich der Summe der van-der-Waals-Radien von 2.67 ± 1 Å.^[201–203] Entsprechend handelt es sich eher um elektrostatische Wechselwirkungen als um schwache Wasserstoffbrückenbindungen, bei denen kürzere H-F-Abstände zu erwarten gewesen wären (siehe Abbildung 4.31).^[204] **76** ist in Benzol, Toluol und *n*-Hexan moderat bis unlöslich, besitzt jedoch eine gute Löslichkeit in Dichlormethan. Das Spektrum einer ¹H-NMR-Analyse von **76** in Dichlormethan-d₂ ist in Abbildung 4.32 dargestellt.

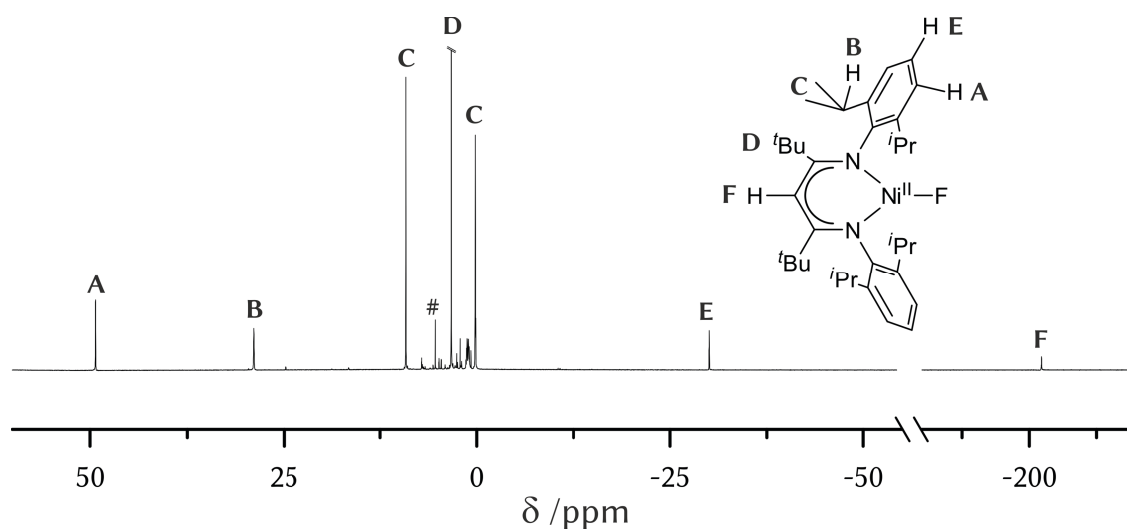


Abbildung 4.32 ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **76** in Dichlormethan-d₂. Die Buchstaben A bis F stellen den Zusammenhang der Protonenresonanzen mit den entsprechenden Wasserstoffatomen des β -Diketiminatoliganden her. Mit # ist das Restprotonensignal vom DCM-d₂ gekennzeichnet.

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von Benzol-d₆- und DCM-d₂-Lösungen von **76** konnten im Bereich zwischen 600 und -450 ppm keine Resonanzen detektiert werden, die mit dem in **76** vorhandenen Fluoratom assoziiert werden könnten. Dies ist vermutlich mit der direkten Bindung des Fluoridliganden an das paramagnetische Nickelzentrum zu erklären: Durch die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen des Nickelions mit dem ¹⁹F-Kernspin wird dessen Relaxation so stark beschleunigt, dass kein Signal des Fluoridliganden detektiert wird.^{r, [180]} Ähnliches wurde bereits für den einzigen anderen paramagnetischen Metallkomplex beobachtet, bei dem ein trigonal-planar koordiniertes Metallzentrum einen Fluoridliganden koordiniert, dem Eisen(II)-Komplex [L^{tBu}Fe^{II}F].^[199] Die Ergebnisse einer EDX-Analyse^s einer Feststoffprobe von **76** zeigten das Vorliegen von Fluoratomen an (siehe Abbildung 8.17).

^r Bei paramagnetischen Verbindungen treten üblicherweise sehr kurze Relaxationszeiten auf, da die magnetischen Momente der Kerne mit jenen der ungepaarten Elektronen in Wechselwirkung treten. Diese Wechselwirkung ist einerseits abhängig von der Art und Zahl von Bindungen, die zwischen dem untersuchten Kern und dem paramagnetischen Zentrum liegen, andererseits von der absoluten Distanz zwischen den Zentren (siehe auch Abschnitt 4.1.1.1).

^s EDX = Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, englisch für energiedispersive Röntgenspektroskopie.

Nachdem **76** erfolgreich im Zuge der Aktivierung von SF_6 isoliert worden war, wurde eine alternative Synthese angestrebt. Dabei wurden drei potentielle Darstellungsmöglichkeiten in Betracht gezogen: **a)** eine direkte Synthese ausgehend von Nickelfluorid, **b)** eine oxidative Fluorierung ausgehend von Nickel(I)-Vorläufer-Komplexen und **c)** eine nukleophile Fluorierung ausgehend von Nickel(II)-Komplexen. In Abbildung 4.33 ist das Retrosyntheschema dargestellt.

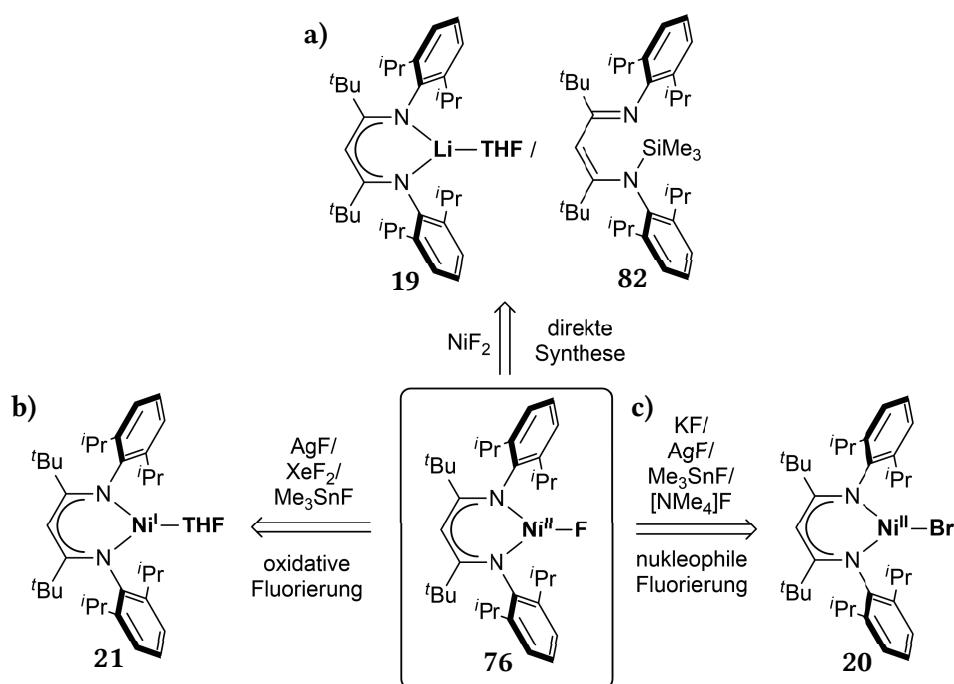


Abbildung 4.33 Retrosynthese von **76**. **76** könnte **a)** durch eine direkte Reaktion von **19** oder **82** mit NiF_2 , **b)** durch eine oxidative Fluorierung ausgehend vom Nickel(I)-Komplex **21** mit Silber(I)-Fluorid, Fluortrimethylstannan bzw. Xenondifluorid oder **c)** durch eine nukleophile Fluorierung im Zuge der Reaktion des Nickel(II)-Komplexes **20** mit Kaliumfluorid, Silber(I)-Fluorid, Fluortrimethylstannan oder Tetramethylammoniumfluorid dargestellt werden.

a) Zwischen Nickel(II)-Fluorid und dem Lithiumsalz des Ligandenvorläufers **19** wurde in THF bei Raumtemperatur und bei 66°C keine Reaktion beobachtet. Dies war wahrscheinlich auf die geringe Löslichkeit von NiF_2 in organischen Lösemitteln zurückzuführen. Synthesen zur Darstellung von Fluorido-Nickel(II)-Komplexen mit löslichkeitsvermittelnden Liganden, wie im Falle von $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$, waren nicht erfolgreich.^[165,168] Auch nach der Silylierung des Ligandenvorläufers unter Bildung des Silylderivates $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{SiMe}_3]$, **82**, führte die anschließende Umsetzung mit Nickel(II)-Fluorid nicht zur Bildung von **76**.

b) Die Reaktionen der Nickel(I)-Verbindungen **21**, **52** bzw. **57** mit Silber(I)-Fluorid, Fluortrimethylstannan bzw. Xenondifluorid führten zwar mitunter zu **76**, allerdings wurden stets komplexe Produktgemische, aus denen **76** nicht isoliert werden konnte, erhalten. Die Ergebnisse ^1H -NMR-spektroskopischer Analysen der jeweiligen Rohprodukte belegten, dass **76** jeweils in Ausbeuten unter 10% entstand. Die Reaktion von **52** und Fluortrimethylstannan war

wahrscheinlich deshalb unselektiv, weil dabei eine Folgereaktion zwischen den vermutlich gebildeten Trimethylstannyl(III)-Radikale $[\text{SnMe}_3]^\cdot$ und das Nickel(I)-Edukt eintrat. HOLLAND und Mitarbeiter postulierten die Bildung von reaktiven $[\text{SnMe}_3]^\cdot$ -Radikalen auch bei der oxidativen Fluorierung einer Kobalt(I)-Verbindungen mit FSnMe_3 .^[205]

c) Nukleophile Fluorierungsreaktionen unter Verwendung von Kaliumfluorid, Silber(I)-Fluorid und Fluortrimethylstannan führten ausgehend von **20** in Salzmetathesereaktionen nicht zu **76**; zumeist traten keine Reaktionen ein. Der Verlauf der folgenden Reaktion macht dies plausibel: Wurde **76** gelöst in THF in Gegenwart von Kaliumbromid und Kronenether einige Tage gelagert, entstand eine Mischung aus **20** und **76**. Entsprechend erschien die „Rückreaktion“ bevorzugt abzulaufen. Erst eine Reaktion von Tetramethylammoniumfluorid mit **20** in Dichlormethan führte schließlich zur Bildung von **76** in einer Ausbeute von 72% (siehe Abbildung 4.34). Triebkraft hierbei war vermutlich die Bildung von in DCM wenig löslichem $[\text{Me}_4\text{N}]\text{Br}$ bei gleichzeitiger, sehr guter Löslichkeit der Edukte und des gebildeten **76**. In anderen Lösemitteln als Dichlormethan (z. B. Benzol oder THF) lief diese Reaktion nicht ab. Die Ergebnisse der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse von so dargestelltem **76** stimmten mit den bereits beschriebenen Ergebnissen überein.

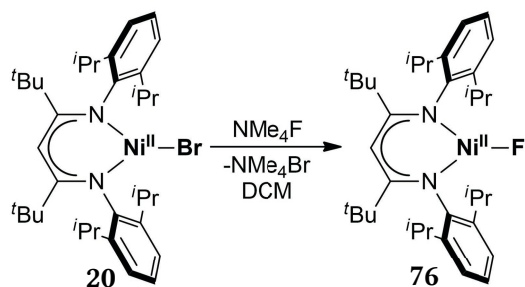


Abbildung 4.34 Darstellung von **76** ausgehend von **20** und Tetramethylammoniumfluorid in Dichlormethan.

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt die Isolierung und die alternativen Zugänge zu dem Sulfido- bzw. dem Fluorido-Nickel(II)-Komplex **75** bzw. **76** diskutiert wurden, soll in den nachfolgenden Abschnitten näher auf die Bildung dieser Verbindungen im Zuge der SF_6 -Aktivierung eingegangen und ein Mechanismus für deren Bildung abgeleitet werden.

4.1.2.3 Nickel(I)-Intermediate der SF₆-Aktivierung

Um den Reaktionsmechanismus der SF₆-Aktivierung aufzuklären, wurden zunächst Versuche unternommen, das bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung beobachtete Nickel(I)-Intermediat näher zu charakterisieren (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Hierfür wurde eine violette benzolische Lösung von **55** in Kontakt mit einem Überschuss an SF₆ gebracht und nach Farbumschlag zu rotbraun unterhalb des Schmelzpunktes von Benzol auf –20 °C abgekühlt. Nach Entfernen aller bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein braunroter Feststoff erhalten, der ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch analysiert wurde. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse konnten keine Signale von para- oder diamagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit β-Diketiminatoliganden identifiziert werden; die Resonanzen waren breit und ähnelten Resonanzen, die bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse von β-Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen beobachtet worden waren (siehe auch Abschnitt 4.1.1.2).^[167] Das erhaltene Infrarotspektrum war identisch mit jenem von **52**. Es zeigte neben den für β-Diketiminato-Nickelkomplexe charakteristischen Banden wie **52** auch eine N–N-Streckschwingungsbande bei 2164 cm^{–1} (siehe Abbildung 4.35).

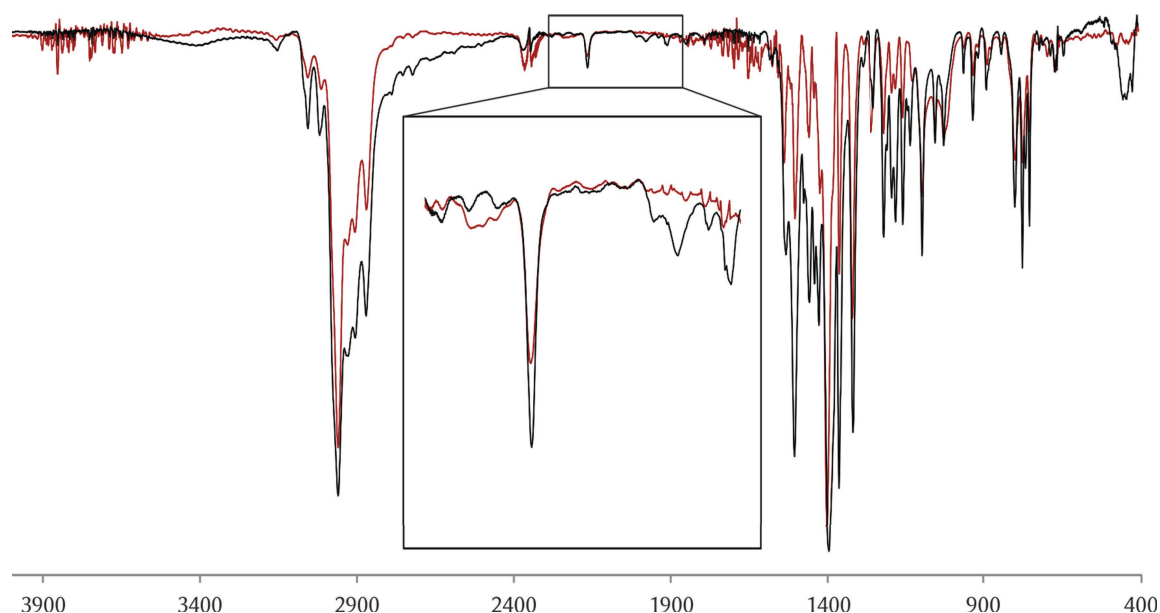


Abbildung 4.35 Vergleich der Infrarotspektren (in KBr) von **52** (schwarz) und dem im Zuge der Reaktion von **55** mit SF₆ isolierten Produktes (rot). Im Ausschnitt dargestellt ist die charakteristische Bande für die N–N-Streckschwingung des Distickstoffliganden in **52**.

Um die Identität von **52** als Intermediat bei der Reaktion von **55** mit SF₆ weiter abzusichern, wurde eine ESR-spektroskopische Analyse *in-situ* durchgeführt. Eine Lösung von **55** in Benzol wurde mit einem Überschuss SF₆ in Kontakt gebracht, und unmittelbar nach Farbumschlag zu rotbraun auf 77 K abgekühlt; anschließend wurde ein ESR-Spektrum bei dieser Temperatur aufgenommen. Es wurde ein ESR-Signal mit axialer Symmetrie detektiert (siehe Abbildung 4.36). Die Komponenten des g-Tensors wurden mittels spektraler Simulation zu

$g_{\parallel} = g_x = g_y = 2.118$, $g_{\perp} = g_z = 2.441$ bestimmt.^t Das erhaltene Spektrum unterschied sich allerdings deutlich von jenem, das von PFIRRMANN für eine *n*-Hexan-Lösung von **52** publiziert wurde.^{u, [168]} Daher wurde alternativ dargestelltes **52** einer ESR-spektroskopisch in *n*-Hexan sowie in Benzol analysiert. Dabei wurden sowohl das von PFIRRMANN erhaltene ESR-Spektrum für **52** in *n*-Hexan, als auch das für **52** in Benzol erhaltene Spektrum reproduziert (siehe Abbildung 4.36). Dass **52** in Benzol ein anderes ESR-Spektrum als in *n*-Hexan liefert, könnte auf einen Einfluss des Lösemittels beim Einfrieren der benzolischen Lösung hinweisen. Dass der Distickstoffligand von **52** durch einen Benzolliganden substituiert wurde, kann auf Basis der im Abschnitt 4.1.1.2 dargelegten Ergebnisse ausgeschlossen werden.

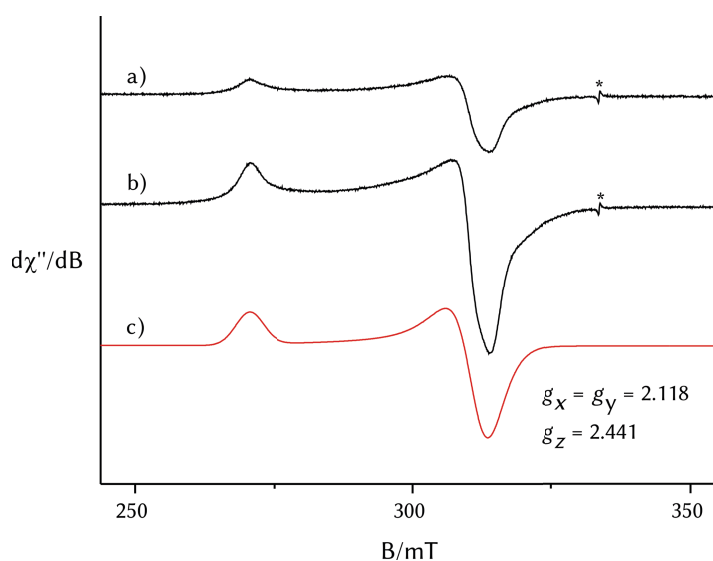


Abbildung 4.36 Vergleich des a) ESR-Spektrums (9.2 GHz) des bei der Reaktion von **55** mit SF_6 beobachteten Intermediates mit b) dem ESR-Spektrum (9.2 GHz) von alternativ dargestelltem **52**. c) Simulation des Spektrums von **52** (auf Basis von Spektrum b) in Benzol. * kennzeichnet die $\text{MgO} : \text{Cr}^{3+}$ Referenz. Die ESR-Spektren wurden bei 77 K aufgenommen.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich für den Mechanismus der SF_6 -Aktivierung an **55** folgende Schlussfolgerungen ziehen: (a) SF_6 substituiert den Distickstoffliganden in **55** nicht – eine Substitution des Distickstoffliganden war dagegen bei der Reaktion von **55** mit Kohlenstoffmonoxid festgestellt worden (siehe Abschnitt 2.2.2.3). (b) Die Reaktion eines Überschusses an SF_6 mit **55** verläuft nicht über den einfach reduzierten Distickstoff-Nickelkomplex $\text{K}[(\text{L}^{\text{NBu}}\text{Ni})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (**54**), da sonst nach Farbumschlag der Lösung von violett zu rotbraun Mischungen von **54** und **52** vorgelegen hätten. Die einzige ESR-aktive Verbindung in der Lösung war aber **52**. Der erste Schritt der Reaktion zwischen **55** und SF_6 ist somit offenbar eine Zwei-Elektronen-Reduktion, bei der **52** und formal $[\text{K}_2\text{SF}_6]$ gebildet werden (siehe Abbildung 4.37).

^t Die Simulation wurde von C. MATLACHOWSKI durchgeführt.

^u Von PFIRRMANN wurde ein ESR-Signal mit einer rhombischen Symmetrie detektiert. Die g -Werte wurden durch Pulversimulation zu $g_x = 2.278$, $g_y = 2.130$ und $g_z = 2.055$ bestimmt. Des Weiteren wurde eine Hyperfeinkopplung mit $A_{zz} = 1.30$ mT beobachtet.^[168]

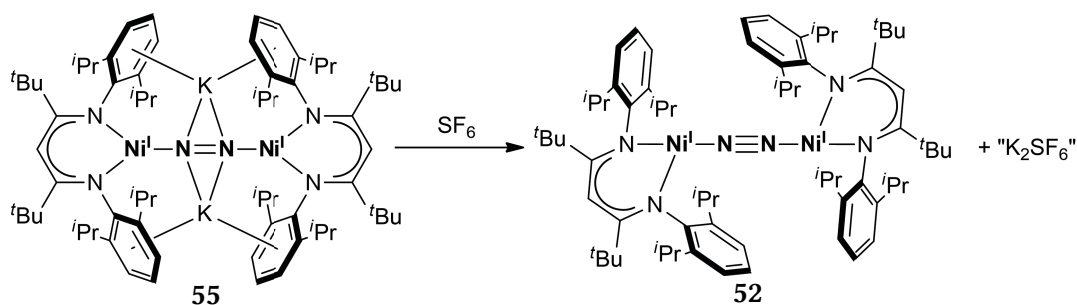


Abbildung 4.37 Bildung des Intermediates **52** im ersten Schritt der Reaktion von **55** mit SF_6 . Gleichzeitig muss die Bildung einer zu identifizierenden Spezies erfolgt sein, die S–F-Bindungen enthält, und die hier aufgrund ihrer formalen Zusammensetzung „ K_2SF_6 “ bezeichnet wird.

4.1.2.4 Intermediate mit S–F-Bindungen

Wenn sich der Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **52** als Intermediat der Reaktion von **55** und SF_6 bildet, müssen sich gleichzeitig Intermediate mit S–F-Bindungen bilden, die offenbar nicht in der Koordinationssphäre von Nickelionen gebunden werden. Dieser Abschnitt diskutiert die Identifizierung solcher Verbindungen.

Bei den bisher besprochenen *in-situ* ^1H -NMR- und ESR-spektroskopischen Analysen gab es keine Hinweise auf das Vorliegen von Schwefelfluoriden $[\text{SF}_x]$ ($x < 6$) oder von radikalischen Spezies (siehe Abschnitte 4.1.2.1 und 4.1.2.3). Die *in-situ* ^{19}F -NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von **55** und SF_6 sollte Aufschluss darüber geben, ob diamagnetische Schwefelfluoride $[\text{SF}_x]$ ($x < 6$) wie beispielsweise Schwefeltetrafluorid oder Dischwefeldecafluorid in Lösung entstehen. Zwischen 500 ppm und –500 ppm wurden bei Raumtemperatur bzw. erhöhten Temperaturen über einen Zeitraum von 24 Stunden keine Resonanzen detektiert, die nicht von SF_6 herrührten.^v Dafür könnte es prinzipiell folgende Gründe geben:

- (1) Die Konzentration diamagnetischer Intermediate war in Benzol unterhalb des Detektionslimits.
- (2) Es handelte sich um paramagnetische Intermediate mit einem Gesamtspin $S > 0$.

Der Fall (2) erschien aus drei Gründen wenig plausibel. (a) Radikale mit $S = \frac{1}{2}$ wie beispielsweise $[\text{SF}_5]$ -Radikale wären im ESR-Spektrum detektiert worden. (b) Die Bildung von diradikalischen Intermediaten mit $S = 1$ wäre zwar theoretisch möglich, jedoch existieren in der Literatur keine Berichte über bei Raumtemperatur stabile Schwefelfluoride mit ($S \geq 1$).^[34,206] (c) Eine in einem Gedankenexperiment mögliche Kombination einer radikalischen Spezies $[\text{S}^{+x}\text{F}_x]^\cdot$ ($S = \frac{1}{2}$)

^v SF_6 sind bei den hier durchgeführten ^{19}F -NMR-spektroskopischen Analysen insgesamt drei diskrete Signale zugeordnet worden. Dies war mit dem Vorliegen von SF_6 in insgesamt drei verschiedenen Phasen innerhalb des für die Analyse verwendeten, mit einem PFA-Inliner ausgestatteten NMR-Rohres zu begründen: So wurde je eine Resonanz von (a) in Benzol- d_6 gelöstem SF_6 , (b) SF_6 , das sich im Gasraum zwischen dem Inliner und der Glaswand befand, und von (c) SF_6 , das vom PFA-Inliner aufgenommen wurde, detektiert. Die Zuordnungen wurden durch entsprechende Blindexperimente bestätigt.

($x = 5$ oder 3) mit einer mononuklearen Nickel(I)-Verbindung [$L^{tBu}Ni^I(D)$] ($S = \frac{1}{2}$) (zum Beispiel **52^{Mono}**) würde zu einer diradikalischen Verbindung [$L^{tBu}Ni^I(S^{+x}F_x)$] ($S = 1$) führen, die nicht im ESR-Spektrum detektierbar ist. Allerdings wäre eine solche Verbindung aufgrund des direkten Kontakts eines Nickelions in der Oxidationsstufe I mit einem Schwefelatom in einer Oxidationsstufe größer als $-II$ instabil. In der Folge käme es vermutlich zur Bildung des Nickel(II)-Komplexes [$L^{tBu}Ni^{II}(S^{+x}F_x)$] ($S = 1$). Solch ein Komplex wäre wiederum bei der 1H -NMR-spektroskopischen Analyse detektiert worden.

Eine niedrige Konzentration des S-F-Intermediats in benzolischer Lösung ist also die wahrscheinlichste Erklärung. Die Intermediate mussten also in der Gasphase oder als Feststoff angereichert vorliegen. Die Gasphase über der Reaktion von **55** mit SF_6 wurde daher infrarotspektroskopisch untersucht. Hierbei wurden keine Banden detektiert, die anderen Verbindungen als SF_6 und dem Lösemittel Benzol zuzuordnen gewesen wären. Insofern war die Bildung eines Feststoffs im Zuge der Reaktion, die wahrscheinlichste Erklärung für den Verbleib der S-F-Intermediate [SF_x] ($x < 6$). Eine denkbare, in Benzol unlösliche, nicht gasförmige Verbindung, die S-F-Bindungen enthält, hätte die formale Zusammensetzung [K_2SF_6] und wäre demzufolge ein Salz, das sich beispielsweise aus Kaliumfluorid (KF) und Kaliumpentafluorosulfit ($K[SF_5]$) zusammensetzen könnte (siehe Abbildung 4.37). Pentafluorosulfite mit organischem Dikationen waren auch bei der Reduktion von SF_6 unter Verwendung von organischen Reduktionsmitteln, die zwei Elektronen übertragen, isoliert worden (siehe Abschnitt 1.4.1).^[50]

Um Salze in unpolaren Lösemitteln zu lösen, hat sich der Einsatz von Kronenethern, speziell im Falle von kaliumhaltigen Salzen, die Verwendung von 18-Krone-6 bewährt. Vor der Umsetzung von **55** mit SF_6 in Gegenwart von 18-Krone-6 wurde zunächst die Reaktion von **55** mit 18-Krone-6 in Abwesenheit von SF_6 untersucht: Nach drei Tagen Lagerung einer Mischung von **55** und 18-Krone-6 in C_6D_6 wurde die Lösung 1H -NMR-spektroskopisch analysiert: Dabei wurden die Signale einer diamagnetischen Nickelverbindung, die gebundenen Kronenether enthielt, identifiziert (siehe Abbildung 4.38). Möglicherweise hat sich der Kronenether-Nickel(I)-Komplex $\{(L^{tBu}Ni^I)(\mu_4-\eta^1-\eta^1-\eta^2-\eta^2-N_2)[K(18\text{-Krone-6})]_2\}$, **83**, gebildet (siehe Abbildung 4.39). Der nach Reaktionsende festgestellte Diamagnetismus von **83** stünde im Einklang mit dem Erhalt des zentralen $[Ni^I(N_2)Ni^I]^{2-}$ -Motivs.

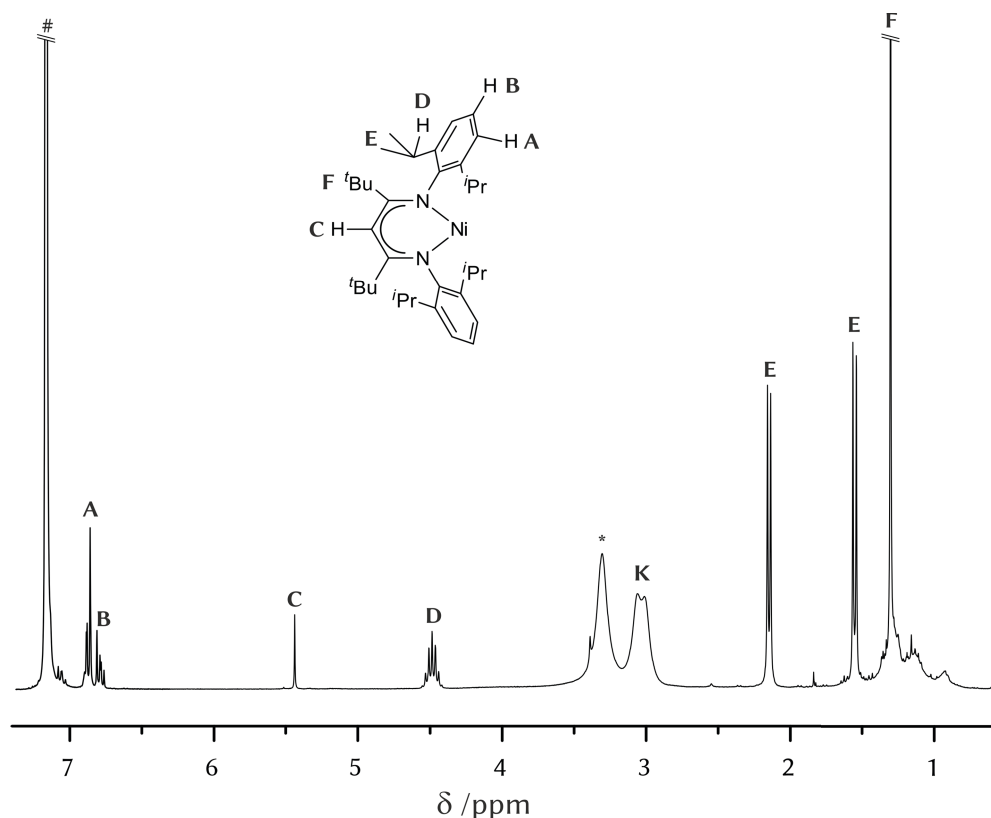


Abbildung 4.38 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) des Rohproduktes der Umsetzung von **55** mit 18-Krone-6. Die Buchstaben A-F stellen den Zusammenhang zwischen den Protonenresonanzen und den entsprechenden Atomgruppen des β -Diketiminatoliganden her. Mit # sind das Restprotonensignal des Lösemittels Benzol- d_6 , mit * die Resonanz ungebundenen Kronenethers und mit K das Signal für den komplex gebundenen Kronenether gekennzeichnet.

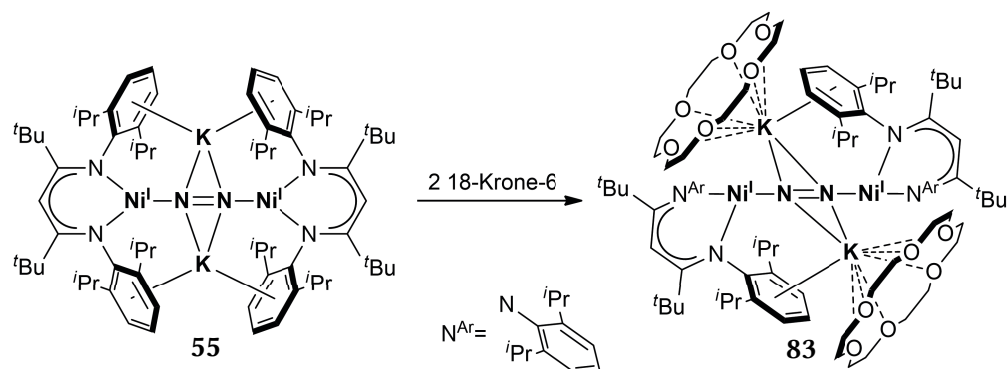


Abbildung 4.39 Reaktion des zweifach reduzierten Distickstoff-Nickel(I)-Komplexes **55** und 18-Krone-6. Vermutlich kam es zur Bildung von **83**. Basis dieser Annahme ist der Diamagnetismus des ^1H -NMR-spektroskopisch detektierten Produktes, der auf den Erhalt des $[\text{Ni}^{\text{I}}(\text{N}_2)\text{Ni}^{\text{I}}]^{2-}$ -Zentralmotivs hindeutet.

Eine 1:2-Mischung von **55** und 18-Krone-6 wurde anschließend mit SF_6 umgesetzt und der Reaktionsverlauf *in-situ* ^{19}F -NMR-spektroskopisch analysiert. Im Bereich zwischen -500 ppm bis 500 ppm wurden jedoch keine Resonanzen beobachtet, die nicht SF_6 zugeordnet werden konnten. Zudem konnten ^1H -NMR-spektroskopisch einen Tag nach SF_6 -Zugabe überraschenderweise weder die Signaturen von **75** noch von **76** identifiziert werden. Stattdessen wurden die Resonanzen des β -Diketiminatoliganden einer unbekannten

paramagnetischen Spezies sowie einer nicht identifizierten diamagnetischen Verbindung in einem Verhältnis von 3:1 beobachtet (siehe Abbildung 4.40). Die 18-Krone-6 zugeordnete Resonanz war um 2.9 ppm gegenüber der Resonanz von ungebundenem Kronenether hochfeldverschoben, was für die Komplexierung von Kronenether spricht. Naheliegender ist eine Komplexierung von gebildetem Kaliumfluorid. Bei der paramagnetischen Verbindung könnte es sich um den *at*-Komplex $[(L^{tBu}Ni^{II})(\mu-F)_2K(18\text{-Krone-6})]$, **84**, handeln. Dass im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Resonanzen für Fluoridionen detektiert wurden, könnte durch deren Bindung an das Nickelion erklärt werden, und steht im Einklang mit der Formulierung von **84** als *at*-Komplex. Auch der Fluoridligand von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ **76** ließ sich ^{19}F -NMR-spektroskopisch nicht detektieren, da durch die direkte Bindung an das paramagnetische Zentrum die Relaxationszeit des ^{19}F -Kerns abgesenkt wird (siehe Abschnitt 4.1.2.2 und Abschnitt 4.1.1.1).

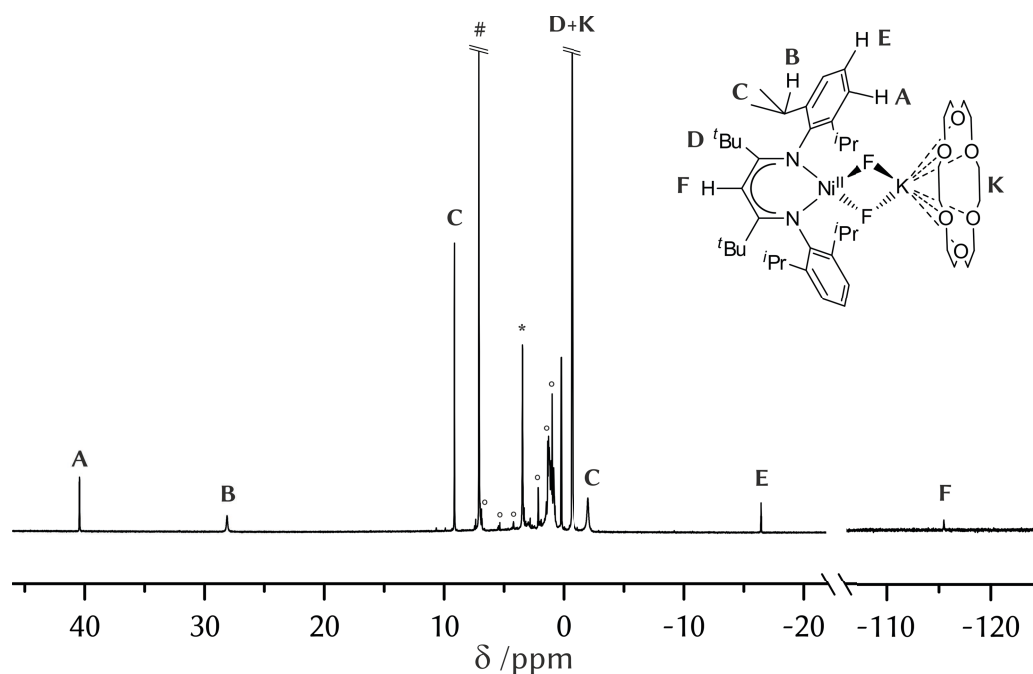


Abbildung 4.40 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) der Umsetzung von **55** mit Schwefelhexafluorid in Gegenwart von 18-Krone-6. Vermutlich bildete sich der paramagnetische *at*-Komplex **84**. Mit A-F wird der Zusammenhang der Protonenresonanzen mit den Protonen des β -Diketiminatoliganden von **84** hergestellt. Mit K sind die Resonanzen von an den Komplex **84** gebundenen Kronenether, mit * das Signal für freien Kronenether, mit # das Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels Benzol- d_6 und mit ° die Resonanzen einer nicht identifizierten diamagnetischen Verbindung mit β -Diketiminatoliganden gekennzeichnet.

Der Einsatz von Kronenether zur ^{19}F -NMR-spektroskopischen Identifizierung von KF und $\text{K}[\text{SF}_5]$ hat sich somit als ungeeignet erwiesen. Entsprechend wurde die Isolierung dieser beiden Salze anvisiert: In Analogie zum Verfahren, das zur Isolierung von **52** geführt hat (siehe Abschnitt 4.1.2.3), wurde eine Lösung von **55** in Benzol mit einem Überschuss an SF_6 in Kontakt gebracht (Schritt 1). Nach Farbumschlag zu rotbraun, wurde auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und alle bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt (Schritt 2). Der erhaltene Rückstand wurde so lange mit *n*-Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos und

52 vollständig entfernt war (Schritt 3). Von einem Gemisch des farblosen Rückstands und 18-Krone-6 wurde eine ^{19}F -NMR-spektroskopische Analyse in Benzol- d_6 durchgeführt. Im ^{19}F -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -135 ppm beobachtet. Zudem wurde der nach Schritt 3 erhaltene Rückstand in einem Gemisch aus D_2O und KOH gelöst und ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen.^w Im Spektrum war genau eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -121 ppm detektierbar (siehe Abbildung 4.41). Die Ergebnisse dieser ^{19}F -NMR-spektroskopischen Analysen ließen auf die Anwesenheit von Fluoridionen schließen.^[207] Zur eindeutigen Identifizierung wurde käuflich erworbenes Kaliumfluorid zu den jeweiligen Lösungen gegeben und die ^{19}F -NMR-Analyse wiederholt. Die ^{19}F -NMR-Spektren zeigten abermals jeweils eine einzelne, nun aber intensivere Resonanz. Bei dem nach Schritt 3 isolierten Produkt handelte es sich folglich um Kaliumfluorid.

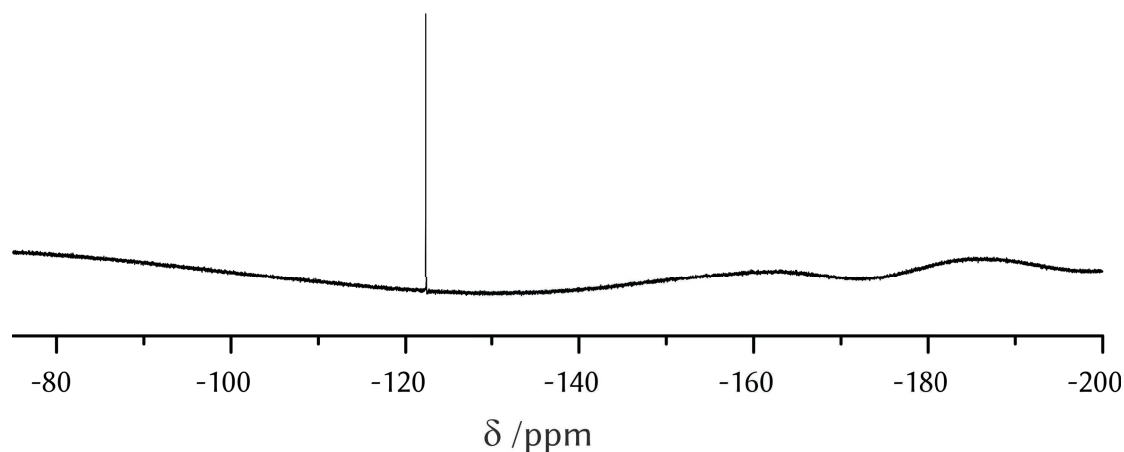


Abbildung 4.41 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) einer Lösung des isolierten, nach Waschen mit *n*-Hexan erhaltenen Feststoffes in $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$. Die Resonanz bei -121 ppm wurde durch Fluoridionen verursacht.

Die dargelegten Ergebnisse zeigten, dass der isolierte Feststoff nach Aufnahme in D_2O bzw. $\text{C}_6\text{D}_6/18$ -Krone-6 kein lediglich KF und kein $\text{K}[\text{SF}_5]$ enthielt. Eine CHNS-Analyse des isolierten Feststoffs ergab zudem, dass das Reaktionsgemisch frei von schwefelhaltigen Verbindungen war. Da aber bei der Bildung des Intermediates **52** aus **55** und SF_6 auf jeden Fall eine schwefelhaltige Verbindung entstanden sein musste, ließ dies den Schluss zu, dass bei dem Versuch zur Isolierung der Mischung von KF/KSF_5 eine Zersetzung des $\text{K}[\text{SF}_5]$ aufgetreten sein musste. Salze mit $[\text{SF}_5]^-$ -Anionen sind instabil und zersetzen sich zu Schwefeltetrafluorid und dem entsprechenden fluoridhaltigen Salz zersetzen.^[50,208,209] $\text{Cs}[\text{SF}_5]$ und $\text{Rb}[\text{SF}_5]$ wurden durch SEPPELT und Mitarbeiter isoliert und kristallisiert.^[209] Von der Isolierung von Kaliumpentafluorosulfit $\text{K}[\text{SF}_5]$ wurde hingegen bisher nicht berichtet.^[209] Dies könnte mit der höheren Labilität von $\text{K}[\text{SF}_5]$ erklärt werden, die wahrscheinlich auf die im Vergleich zu Cäsium- und Rubidiumionen schlechtere Polarisierbarkeit des Kaliumions zurückzuführen sein

^w Als Base wurde Kaliumhydroxid verwendet.

könnte. Eine Zersetzung von $K[SF_5]$ muss aber zu Schwefeltetrafluorid führen. Um dessen Emission nachzuweisen, wurde Schritt 2 der Aufarbeitung variiert: Die flüchtigen Bestandteile, die Benzol, Schwefelhexafluorid und vermeintlich Schwefeltetrafluorid enthielten, wurden in eine Kühlfalle mit 10%iger Kaliumhydroxidlösung kondensiert. Nach Zugabe von Wasser und Erwärmen der Kühlfalle auf Raumtemperatur wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Rückstand in D_2O aufgenommen und ein ^{19}F -NMR-Spektrum angefertigt. Tatsächlich ließen sich darin abermals Fluoridionen ^{19}F -NMR-spektroskopisch nachweisen. Diese können nur durch die Reaktion eines gasförmigen Fluorierungsmittels wie Schwefeltetrafluorid mit der basischen Lösung entstanden sein, da Schwefelhexafluorid selbst keine Reaktion mit alkalischen Lösungen eingeht (siehe Abschnitt 1.4.1).

In Abbildung 4.42 sind die in diesem Abschnitt und in Abschnitt 4.1.2.3 diskutierten Ergebnisse zusammengefasst: Die Reaktion von Schwefelhexafluorid und **55** führt demnach im ersten Schritt zur Bildung der Nickel(I)-Verbindung **52** sowie zur Bildung der Salze Kaliumfluorid und Kaliumpentafluorosulfit. Kaliumfluorid und **52** wurden aus der Reaktionsmischung nach Abbruch der Reaktion isoliert und direkt identifiziert. Kaliumpentafluorosulfit war bei Raumtemperatur und unter vermindertem Druck instabil. Vermutlich aufgrund der geringen Löslichkeit von KF und KSF_5 in Benzol- d_6 entzogen sich beide Verbindungen ihrer ^{19}F -NMR-spektroskopischen Detektion. Eine indirekte Identifizierung von Kaliumpentafluorosulfit gelang über den Nachweis von SF_4 als gasförmiges Zersetzungsprodukt.

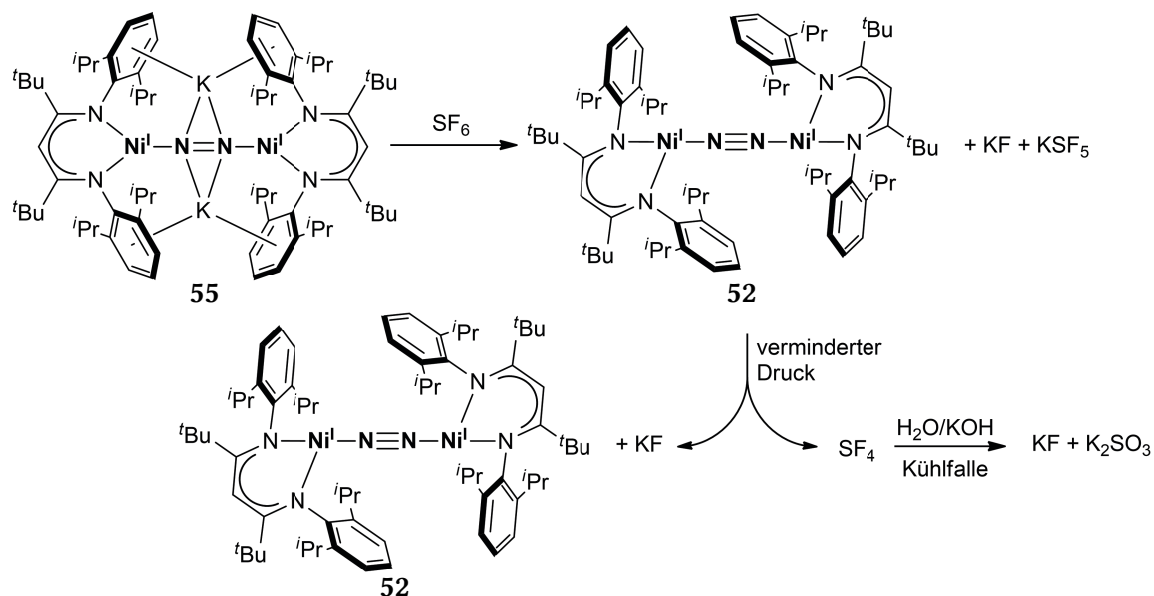


Abbildung 4.42 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Isolierung der Intermediate mit S-F-Bindung. Die Reaktion von Schwefelhexafluorid mit **55** führt im ersten Schritt zur Bildung von **52** sowie Kaliumfluorid und Kaliumpentafluorosulfit. Während Kaliumfluorid und **52** aus der Reaktionsmischung nach Abbruch der Reaktion isoliert werden konnten, zersetzte sich Kaliumpentafluorosulfit unter Freisetzung von Kaliumfluorid und Schwefeltetrafluorid. SF_4 wurde indirekt durch Reaktion mit alkalischer Lösung nachgewiesen.

4.1.2.5 Die Reduktion von Phenylschwefelpentafluorid

Um die diskutierten Ergebnisse bezüglich der Reaktion von **55** mit SF₆ weiter zu stützen, wurde Phenylschwefelpentafluorid als leicht handhabbares SF₆-Derivat hinsichtlich seines Reaktionsverhaltens gegenüber **55** untersucht. Die Reaktion von **55** und SF₅Ph verlief analog zur Reaktion von **55** und SF₆: Eine violette Lösung des Eduktes in Benzol verfärbte sich sofort nach Zugabe von SF₅Ph rotbraun und innerhalb weniger Stunden grünblau. Die Ergebnisse einer zeitlich aufgelösten *in-situ* ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktion bestätigten die anfängliche Bildung von Nickel(I)-Komplexen, was durch breite, sich überlagernde Signale im ¹H-NMR-Spektrum angezeigt wurde (siehe Abschnitt 4.1.1.1 und 4.1.2.1). Die Ergebnisse einer *in-situ* ESR-Analyse bestätigten das Vorliegen von Nickel(I)-Komplexen und ließen vermuten, dass **52** eines der in Lösung vorhandenen Primärprodukte der Reaktion von **55** und SF₅Ph darstellen könnte (siehe Abbildung 4.43).

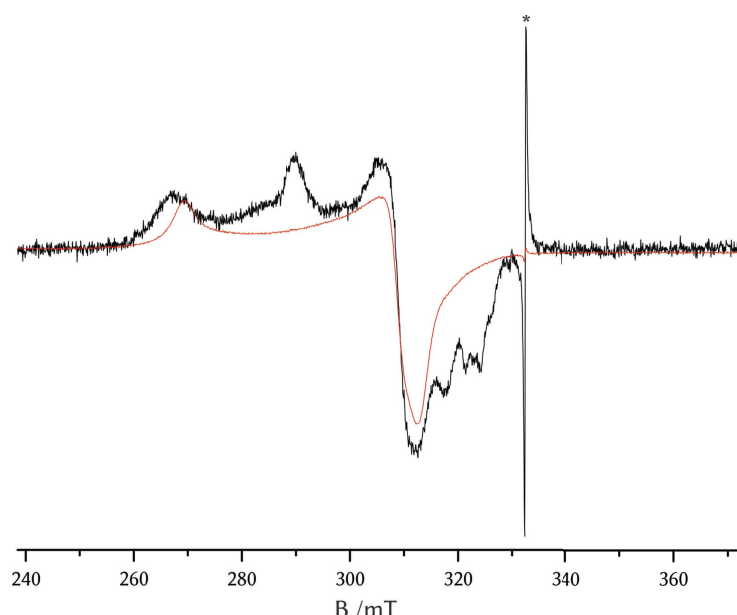


Abbildung 4.43 ESR-Spektrum (9.2 GHz, 77 K, Benzol) einer Lösung des Reaktionsproduktes der Umsetzung von **55** mit einem Überschuss SF₅Ph nach einer Minute (schwarz). Das ESR-Signal von **52** (rot) überlagerte vermutlich mit ESR-Signalen von weiteren in der Lösung vorhandenen Nickel(I)-Verbindungen. Mit * ist der MgO:Cr³⁺-Standard gekennzeichnet.

Im Gegensatz zur Reaktion von **55** mit SF₆ wies das ESR-Spektrum der Reaktion vermutlich neben einem ESR-Signal mit einer axialen Symmetrie (Komponenten von **52** in Benzol: $g_x = g_y = 2.118$, $g_z = 2.441$), weitere, sich überlagernde Signale auf, die auf das Vorliegen von weiteren ESR-aktiven Nickel(I)-Komplexen hindeuteten. Nach beendeter Reaktion von **55** mit PhSF₅ wurden der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** sowie der von HORN charakterisierte Phenylthiolato-Nickel(II)-Komplex [L^{tbu}Ni^{II}SPh], **85**, in einem Verhältnis von 2:1 erhalten. Die Ausbeute von **76** bzw. **85** betrug 80% bzw. 91% wie durch Integration der **76** bzw. **85** zugeordneten Resonanzen gegen einen Standard (TMS) ¹H-NMR-spektroskopisch festgestellt

wurde (siehe Abbildung 4.44).^{[167,193,194], x} In Spuren (< 5%) wurden neben **76** und **85** der Bromido-Nickel(II)-Komplex **20** sowie eine diamagnetische Verunreinigung gebildet. Deren Entstehung ist vermutlich auf eine Verunreinigung im verwendeten Phenylschwefelpentafluorid, das wahrscheinlich bromierte organische Moleküle enthält, zurückzuführen.^[16,19] Anders als bei der Aktivierung von SF₆ (Oxidationsstufe +VI) erfolgte bei der Umsetzung von PhSF₅ durch **55** eine Sechs-Elektronen-Reduktion des Schwefelatoms. Hieraus ergab sich das in Abbildung 4.45 dargestellte Reaktionsschema.

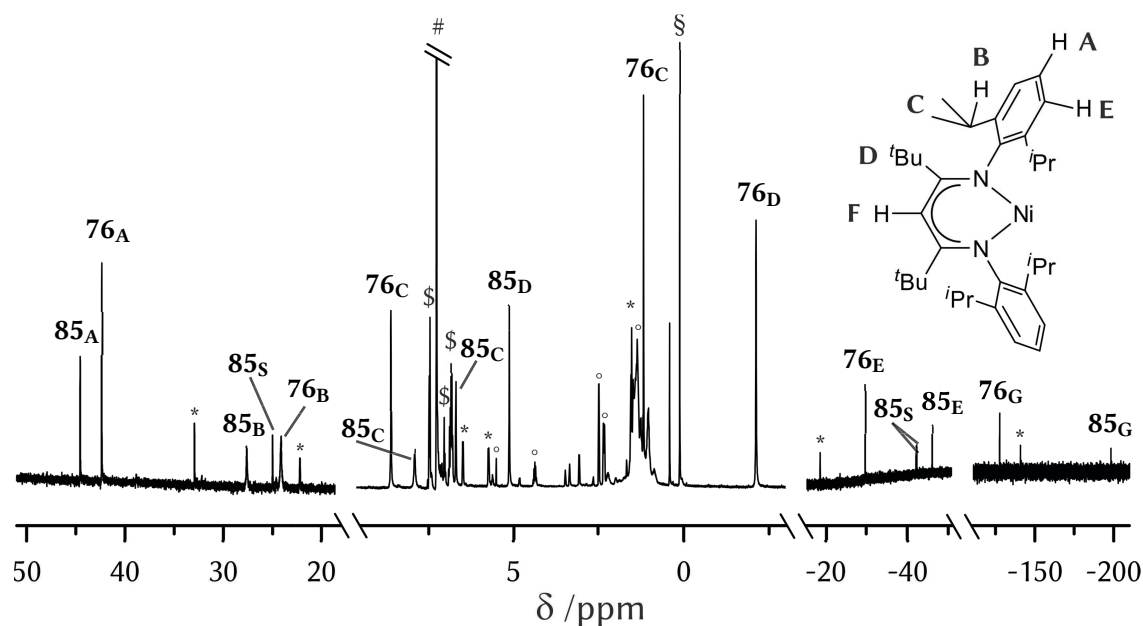


Abbildung 4.44 ¹H-NMR-Spektrum (300.1 MHz) einer C₆D₆-Lösung der Produkte der Reaktion von **55** mit PhSF₅ nach zwölf Stunden. Es bildeten sich **76** und **85** in einem Verhältnis von 2:1 und in einer Ausbeute von 80% bzw. 91% (gegen TMS). Die mit **A-G** gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den entsprechenden Protonen des β -Diketiminatoliganden her. Mit * sind die Resonanzen von **20**, mit ° jene einer diamagnetischen Verunreinigung, mit § jene des internen Standards TMS (Tetramethylsilan), mit S die Resonanzen des Phenylthiolato-Liganden von **85**, mit \$ jene von ungebundenem PhSF₅ und mit # das Restprotonensignal des Lösemittels Benzol-d₆ gekennzeichnet.

^x Die Protonensignale von paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit [L^{tBu}]-Liganden sind in ¹H-NMR-spektroskopischen Experimenten integrierbar, weil die Relaxationszeiten der Protonen ungewöhnlich lang sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Details über die Ursache dieser langen Relaxationszeiten).

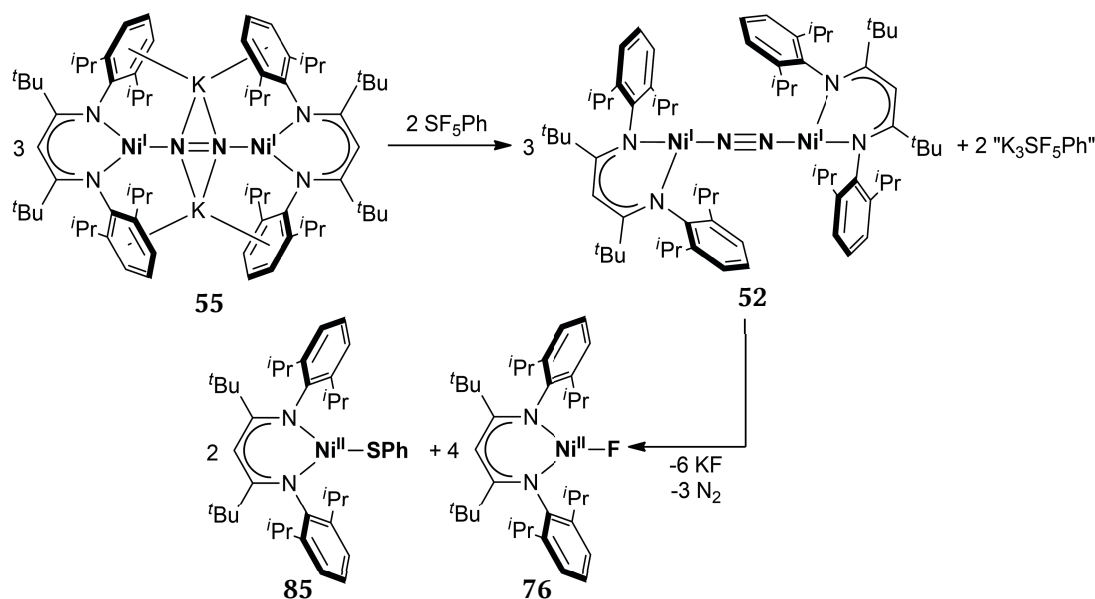


Abbildung 4.45 Reaktion von **55** mit Phenylschwefelpentafluorid. Im ersten Schritt der Reaktion wurde **52** sowie ein nicht identifiziertes Intermediat „K₃SF₅Ph“ gebildet. Im weiteren Verlauf entstanden der Phenylthiolato-Nickel(II)-Komplex **85** und der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** in einem Verhältnis von 1:2 und in einer Ausbeute von 91% bzw. 80%.

Wurde ein Überschuss an SF₅Ph (> 7 Äq) eingesetzt, veränderte sich wie bei der Reaktion mit SF₆ das Verhältnis der Produkte **76** und **85** zueinander (siehe Abschnitt 4.1.2.1 und Tabelle 4.2). Die relative Ausbeute von **76** war im Verhältnis zur Ausbeute an **85** erhöht (siehe Tabelle 4.4). Dieser Effekt war jedoch weniger stark ausgeprägt als bei der Reaktion von **55** mit SF₆ (siehe Abschnitt 4.1.2.6). Wie bei der SF₆-Aktivierung konnte dies zur Synthese des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** herangezogen werden (siehe Abschnitt 4.1.2.2): Bei der Reaktion von **55** mit 6.67 Äquivalenten PhSF₅ umgesetzt, konnte **76** nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 72% (47% bezogen auf den Nickelgehalt des Edukts) als grüner Feststoff isoliert werden.

Tabelle 4.4 ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis der aus der Reaktion von **55** mit PhSF₅ hervorgegangenen Nickel(II)-Komplexe **76** und **85**. Bei Umsetzung von großen Überschüssen PhSF₅ bildete sich anteilig mehr **76** als bei einer vollständigen Defluorierung von PhSF₅ zu erwarten war.

Experiment	Äquivalente SF ₅ Ph	[L ^{tBu} Ni ^{II} F], 76	[L ^{tBu} Ni ^{II} SPh], 85
laut Reaktionsgleichung	0.67	2	1
1	0.67	1.5	1
2	6.67	2	1
3	35.56	3.5	1
4	100	3.8	1

4.1.2.6 Der Reaktionsmechanismus der SF_6 -Aktivierung an 55

Aus den in den vorangegangenen Abschnitten zum Reaktionsverlauf von **55** mit Schwefelhexafluorid durchgeführten Untersuchungen ließ sich ein Mechanismus für die SF_6 -Aktivierung durch **55** ableiten. Dieser wurde in drei Teilreaktionsfolgen (A-C) gegliedert, um der Beobachtung Rechnung zu tragen, dass der Einsatz von unterschiedlichen SF_6 -Äquivalenten zu einer Veränderung des Verhältnisses von **75** und **76** führt (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Die Reaktionsfolge A ist in Abbildung 4.46 dargestellt und gilt für den stöchiometrischen Einsatz von SF_6 .

Reaktionsfolge A

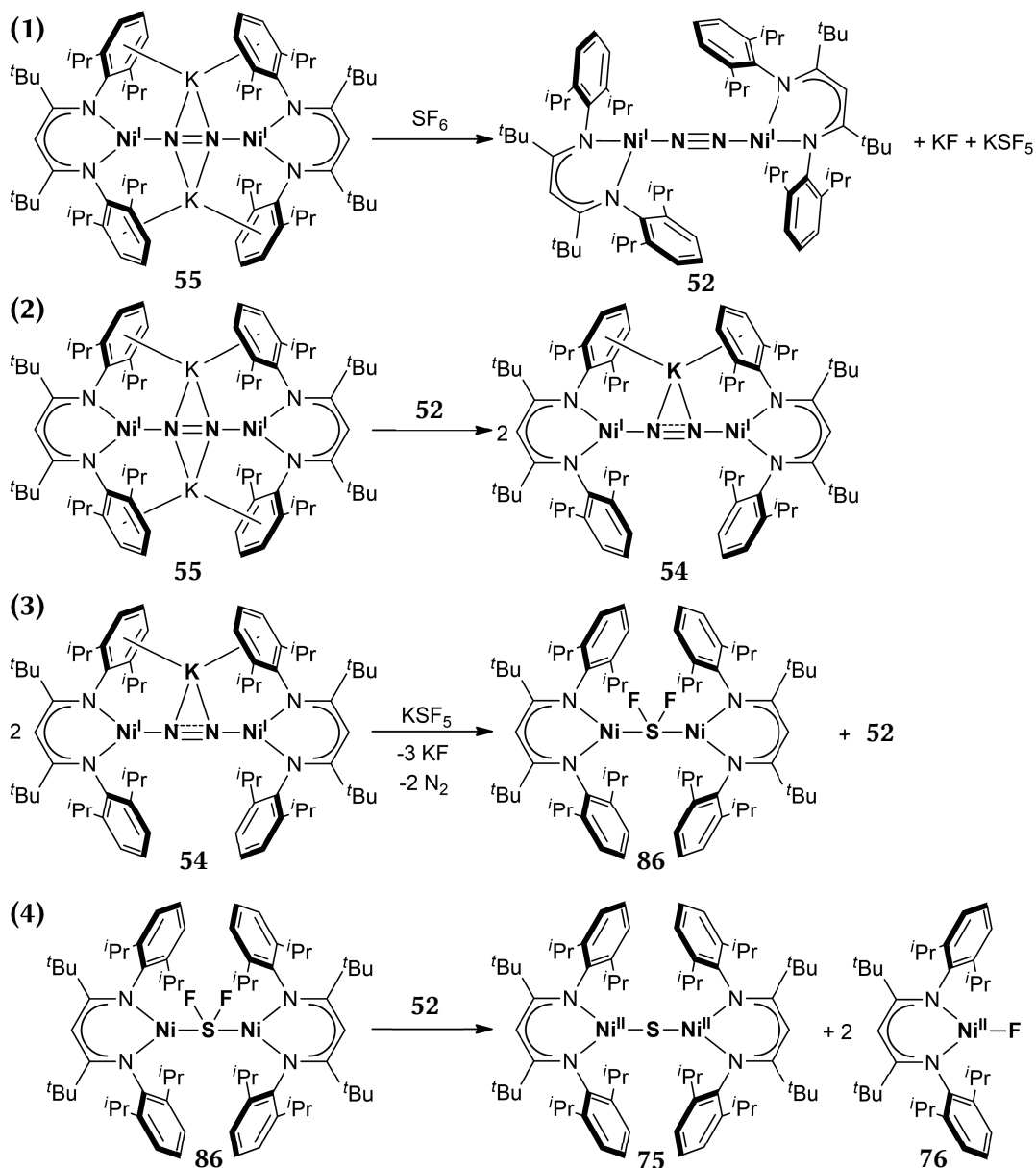


Abbildung 4.46 *Reaktionsfolge A*: Postulierter Mechanismus der Aktivierung eines Äquivalents SF_6 in der Reaktion mit zwei Äquivalenten **55**. (1) *2-Elektronen-Reduktion*. Im ersten Schritt der Reaktion wird SF_6 unter Bildung von **52**, KF und $K[SF_5]$ reduziert. (2) *Reaktion des zweiten Äquivalents 55*. Unumgesetztes **55** reagiert mit **52** unter Bildung von homodinuklearem **54**. (3) *SF -Koordination*. Die Reaktion von **54** mit $K[SF_5]$ führt vermutlich zu einem homodinuklearen Nickel(II)-Komplex, der einen verbrückenden Schwefel-Liganden enthält. (4) *reduktive Defluorierung*. Überschüssiges **52** defluoriert **86** reduktiv, wodurch die Nickel(II)-Komplexe **75** und **76** gebildet werden.

Reaktionsfolge A

- (1) *2-Elektronen-Reduktion, Reaktion des ersten Äquivalents 55.* Bei der Reaktion von **55** mit einem Äquivalent SF₆ entstehen der Nickel(I)-Distickstoff-Komplex **52**, Kaliumfluorid und Kaliumpentafluorosulfit. Dies wurde in den Abschnitten 4.1.2.3 und 4.1.2.4 abgeleitet: Bei der Reaktion eines *Überschusses* SF₆ mit **55** wurde **52** isoliert und *in-situ* ESR-spektroskopisch detektiert. Kaliumfluorid konnte ebenfalls isoliert werden, während im Falle von K[SF₅] der Nachweis indirekt gelang.
- (2) *Reaktion des zweiten Äquivalents 55.* Im ersten Schritt entstandenes **52** reagiert in Gegenwart einer äquimolaren Menge **55** zu **54** weiter: PFIRRMANN konnte nachweisen, dass in 1:1-Mischungen dieser beiden Verbindungen der einfach reduzierte, homodinukleare Distickstoff-Komplex **54** gebildet wird.^[168]
- (3) *SF-Koordination.* Im dritten Schritt reagieren zwei Äquivalente **54** mit dem im ersten Schritt gebildeten Kaliumpentafluorosulfit bzw. mit dem daraus gebildeten SF₄. Vermutlich wird dabei ein homodinuklearer Nickelkomplex [(L^{tBu}Ni)₂(μ-SF₂)], **86**, der eine verbrückende Schwefeldifluorido-Einheit aufweist, gebildet. Gleichzeitig entstehen Distickstoff, Kaliumfluorid und **52**. Dass es sich bei **86** um einen homodinuklearen Komplex handeln sollte, wurde wie folgt abgeleitet: Die Bildung eines mononuklearen Nickelkomplexes [L^{tBu}Ni(SF_x)], **87-x**, würde, nach anschließender Defluorierung des Schwefelfluorid-Liganden, einen anionischen Nickel(II)-Komplex mit terminaler [Ni-S]-Einheit [L^{tBu}NiS]⁻ (**79**) liefern. In Versuchen zur alternativen Synthese solcher Komplexe zeigte sich jedoch, dass **79** labil ist (siehe Abschnitt 4.1.2.2). Es wurde daher vermutet, dass die Bildung von **75** über einen homodinuklearen Nickel(II)-Komplex mit verbrückenden Liganden erfolgen sollte, der den Aufbau von **86** besitzen könnte.
- (4) *Reduktive Defluorierung.* Der im dritten Schritt gebildete Dinickel-Komplex **52** defluoriert **86** reduktiv, wodurch **75** und **76** in einem Verhältnis von 1:2 entstehen. Dass in ¹H-NMR-spektroskopischen Experimenten zunächst die Bildung von **76** und anschließend erst jene von **75** beobachtet wurden, erklärt sich, wenn **86** schrittweise defluoriert wird (siehe Abbildung 4.22 in Abschnitt 4.1.2.1).

Auf Basis des Mechanismus A ließe sich auch begründen, warum die Verwendung eines Überschusses SF_6 zu einer Veränderung des Verhältnis von **76** zu **75** zugunsten des Fluorido-Nickelkomplexes führt: Die sich ergebende Reaktionsfolge B ist in Abbildung 4.47 dargestellt.

Reaktionsfolge B

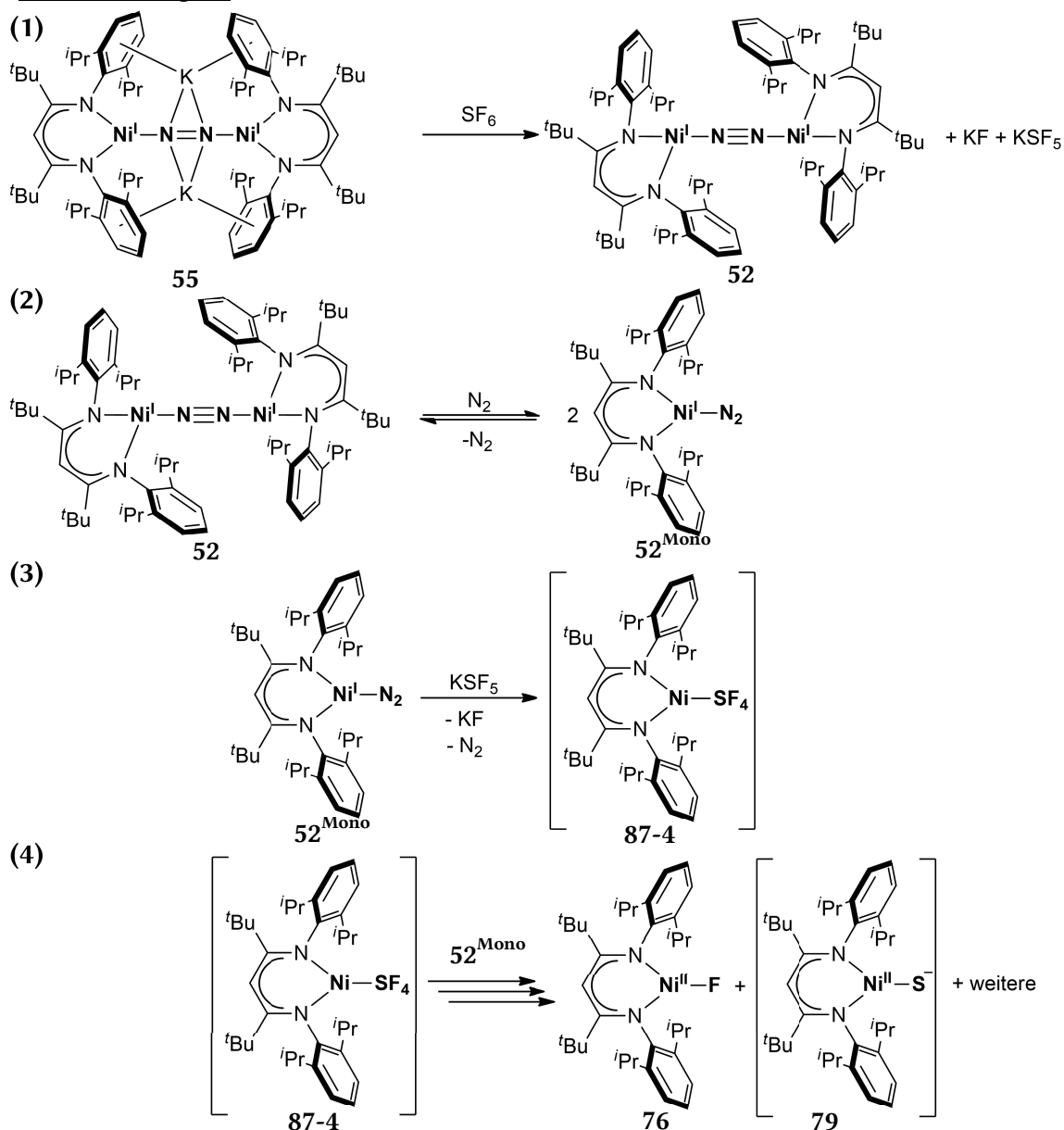


Abbildung 4.47 *Reaktionsfolge B*: Postulierter Mechanismus der SF_6 -Aktivierung durch **55** bei Verwendung eines leichten Überschusses an SF_6 . (1) *2-Elektronen-Reduktion*. SF_6 wird unter Bildung von Kaliumfluorid, Kaliumpentafluorosulfid und **52** reduziert. (2) **52** steht in Lösung im Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex 52^{Mono} . (3) *SF-Koordination*. 52^{Mono} reagiert möglicherweise mit $\text{K}[\text{SF}_5]$ unter Bildung eines mononuklearen Nickelkomplexes **87-4**. (4) *Reduktive Defluorierung*. **87-4** wird im Kontakt mit unumgesetztem 52^{Mono} defluoriert, und es entstehen ein terminaler Sulfido-Nickel(II)-Komplex sowie **76**.

Reaktionsfolge B

- (1) *2-Elektronen-Reduktion.* **55** reagiert mit einem Überschuss an SF₆ zu **52**. Im Unterschied zur Reaktionsfolge A verläuft die Umsetzung durch den Überschuss an SF₆ quantitativ, d. h. **55** wird vollständig verbraucht.
- (2) Das im Zuge der 2-Elektronen-Reduktion gebildete **52** liegt in Lösung im Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex **52^{Mono}** vor, wobei das Gleichgewicht auf der Seite des Eduktes liegt, wie ESR-spektroskopische Untersuchungen durch PFIRRMANN gezeigt haben.^[168]
- (3) *SF-Koordination.* **52^{Mono}** reagiert anschließend mit K[SF₅] oder mit daraus gebildeten SF₄. Dabei entsteht möglicherweise der Nickelkomplex **87-4**, der einen SF₄ Liganden beinhaltet. Anders als bei der Reaktionsfolge A bildet sich in diesem Schritt kein dinukleares Intermediat **86** aus.
- (4) *Reduktive Defluorierung.* Das reaktive Intermediat **87-4** wird in der Folge von überschüssigem, unumgesetzten **52^{Mono}** defluoriert. Es entsteht schließlich ein mononuklearer Sulfido-Nickelkomplex **79**, der instabil ist und sich in Folgereaktionen zersetzt (siehe Abschnitt 4.1.2.2). Die Bildung von **75** erfolgt über diesen Mechanismus nicht, was eine Erklärung für eine Veränderung des Verhältnisses von **75** zu **76** bei der Reaktion von überschüssigem Schwefelhexafluorid mit **55** liefern würde.

Im Falle eines sehr großen SF₆-Überschusses ändert sich die Situation wiederum, da intermediär gebildetes **52** ebenfalls nicht inert gegenüber Schwefelhexafluorid ist. Hier könnte die Reaktionsfolge C greifen (siehe Abbildung 4.48).

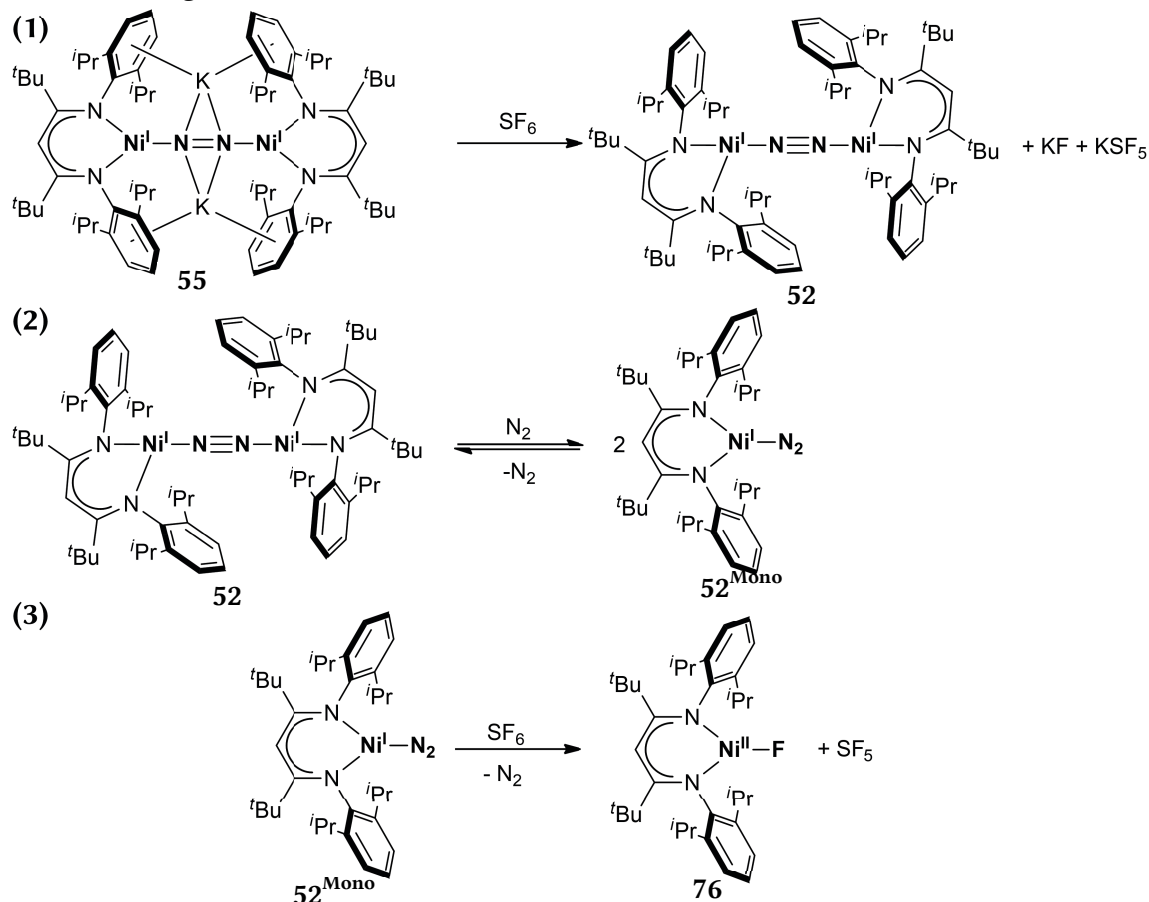
Reaktionsfolge C

Abbildung 4.48 *Reaktionsfolge C*: Postulierter Mechanismus der SF_6 -Aktivierung durch **55** bei Verwendung eines großen Überschusses an SF_6 . (1) *2-Elektronen-Reduktion*. SF_6 wird unter Bildung von KF , KSF_5 und **52** reduziert. (2) **52** steht im Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex **52^{Mono}**. (3) *Reduktive Defluorierung*. Gebildetes **52^{Mono}** reagiert bevorzugt mit SF_6 und nicht mit KSF_5 , wodurch eine SF -Spezies sowie **76** entstehen. Es erfolgt keine Knüpfung einer Nickel-Schwefel-Bindung. Die SF -Spezies reagiert anschließend vermutlich weiter nach Reaktionsfolge B.

Reaktionsfolge C

- (1) *2-Elektronen-Reduktion*. **55** reagiert mit einem Überschuss an SF_6 zu **52**. Dabei wird **55** wie bei der Reaktionsfolge B vollständig umgesetzt.
- (2) Wie in der Reaktionsfolge B liegt **52** im Gleichgewicht mit dem mononuklearen Komplex **52^{Mono}**.
- (3) *Reduktive Defluorierung*. Anders als bei den Reaktionsfolgen A und B erfolgt vermutlich keine Koordination von SF_4 . SF_6 liegt in einem großen Überschuss vor und reagiert mit in Schritt (2) gebildetem **52^{Mono}**. Die Entstehung von gasförmigen Schwefelfluoriden wie S_2F_{10} oder SF_4 wird die Folge einer solchen Reaktion sein. Die gebildeten Schwefelfluoride könnten anschließend entweder nach Reaktionsfolge B (ab Schritt 3, wenn die) weiter abgebaut werden, wobei schließlich Nickelsulfid entsteht, oder bei der Aufarbeitung nach Reaktionsende entfernt werden, wenn die ursprüngliche SF_6 -Konzentration hinreichend hoch ist. So ließe sich auch erklären, warum bei der

Umsetzung von **55** mit 350 Äquivalenten SF_6 fast ausschließlich **76** als Produkt identifiziert wird, aber nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile nur Spuren von Schwefel elementaranalytisch im Rückstand nachweisbar waren (siehe Abschnitt 4.1.2.1 und Tabelle 4.2).

Der postulierte Gesamtmechanismus der SF_6 -Aktivierung durch **55** beinhaltet die drei konkurrierenden Reaktionswege A, B und C, und ist in Abbildung 4.49 zusammengefasst.

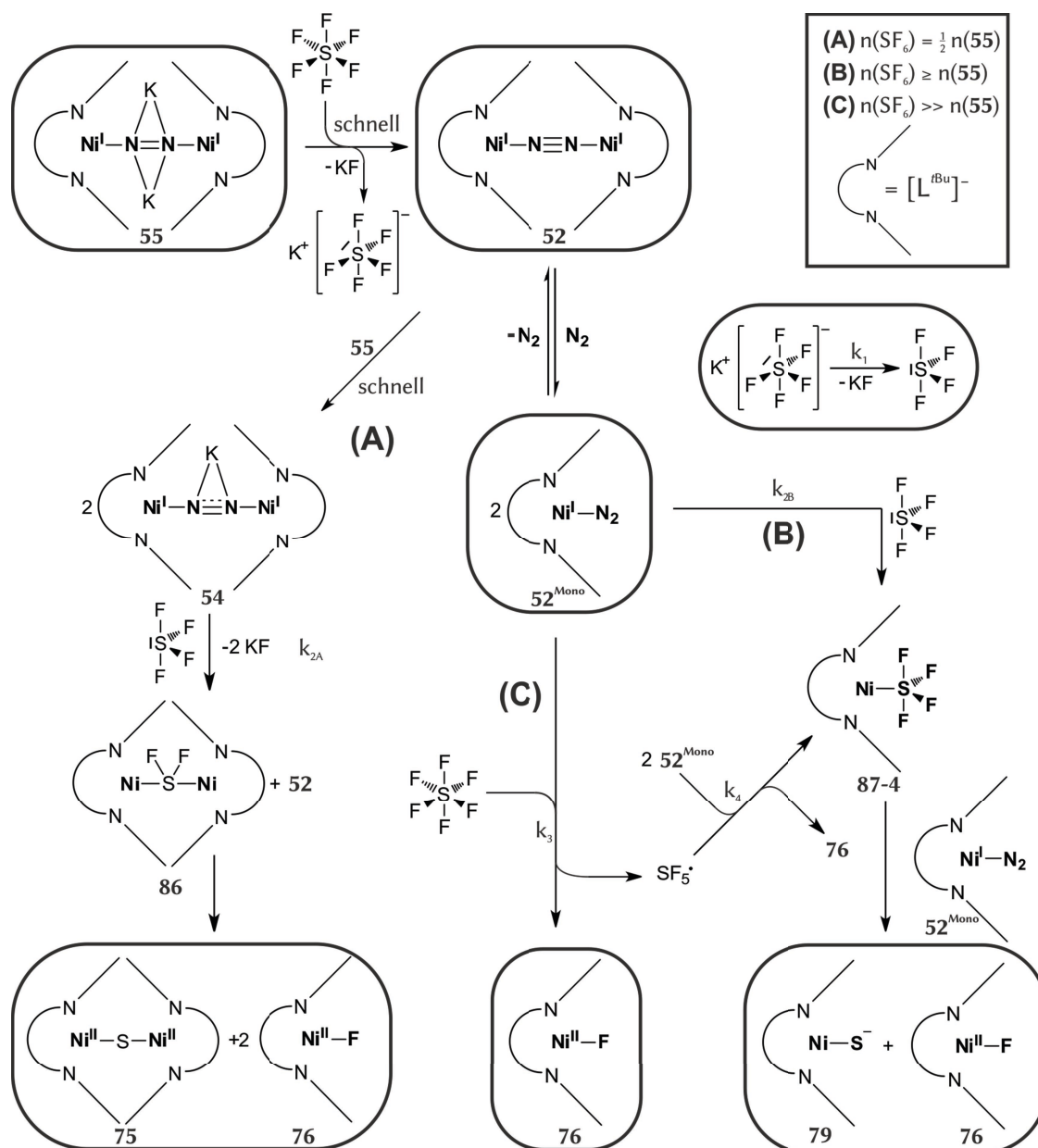


Abbildung 4.49 Schematische Darstellung des postulierten Reaktionsmechanismus der Reaktion von **55** mit SF_6 . Der Reaktionsmechanismus gliedert sich in drei Teilrouten (A, B, C), die in Abhängigkeit vom eingesetzten Stoffmengenverhältnis von SF_6 und **55** beschriftet werden.

Im ersten Schritt des Mechanismus werden aus **55** und SF_6 **52** und $\text{K}[\text{SF}_5]$ gebildet. $\text{K}[\text{SF}_5]$ ist instabil und zersetzt sich mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 zu Kaliumfluorid und

Schwefeltetrafluorid. Entstehendes SF_4 wird wahrscheinlich sofort nach seiner Bildung in Route A oder B mit k_2 verbraucht, wodurch es sich weder in Lösung, noch in der Gasphase anreichert. Alternativ könnte aber auch eine direkte Reaktion von $\text{K}[\text{SF}_5]$ mit **52** bzw. **54** erfolgen (nicht dargestellt). Werden anfänglich nur 0.5 Äquivalente SF_6 eingesetzt, wird Reaktionsweg A beschritten: Im ersten Schritt entstandenes **52** reagiert mit überschüssigem **55** zu **54**. Nach der Reaktion von **54** mit SF_4 bzw. $\text{K}[\text{SF}_5]$ kommt es schließlich zur Bildung von **75** und **76** in einem Verhältnis von 1:2. Wird von einer SF_6 -Stoffmenge ausgegangen, die größer als die Stoffmenge von eingesetztem **55** ist, kommt es zu einer Konkurrenz der Reaktionswege A und B.^y Diese führt schließlich zu einer Verschiebung des Verhältnisses von gebildetem **75** zu **76**, da **75** nicht über Reaktionsroute B gebildet werden kann. Wird ein großer Überschuss an SF_6 eingesetzt, verläuft die SF_6 -Aktivierung vermutlich auch nach Reaktionsroute C, denn **52** (bzw. **52^{Mono}**) ist nicht inert gegenüber SF_6 (Geschwindigkeitskonstante k_3). Nach Route C wird nach der ersten Abstraktion eines Fluoratoms **76** und ein SF_5 -Radikal gebildet. Das SF_5 -Radikal kann mit **52** kombinieren und mit einem weiteren Äquivalent **52** zu **76** und **87-4** nach k_4 reagieren. Qualitativ gilt entsprechend Gleichung 1:

Gleichung 1
$$k_4 \approx k_2 > k_1 \approx k_3$$

In Tabelle 4.5 sind die entsprechenden Reaktionsrouten den jeweiligen experimentell bestimmten Produktverhältnissen zugeordnet.

Tabelle 4.5 Zuordnung der Reaktionsrouten zu den jeweiligen Reaktionen von **55** mit den jeweiligen Reaktanden. * Theoretisches Verhältnis nach Reaktionsroute A.

Reaktand	Äquivalente	Verhältnis	Route		
		76:75	A	B	C
SF_6	0.5*	2:1*	✓	✗	✗
SF_6	2	2:1	✓	✗	✗
SF_6	6	3:1	✓	✓	✗
SF_6	350	50:1	✓	✓	✓

Zeitgleich mit diesen Arbeiten wurden von BRAUN und Mitarbeitern ebenfalls eine Studie zur Aktivierung von SF_6 veröffentlicht.^[210,211] Wesentlicher Unterschied zur vorliegenden Arbeit ist, dass die SF_6 -Aktivierung an Rhodium(I)-Komplexen in Gegenwart von Silanen durchgeführt wurde, und das erhaltene Produkt wiederum ein Rhodium(I)-Komplex war, was bei erhöhten Temperaturen eine katalytische SF_6 -Aktivierung ermöglichte.^[212,213] Intermediate konnten allerdings nicht isoliert oder charakterisiert werden.

^y Der Einfluss von Reaktionsroute B wurde bei einem Einsatz von etwa 6 Äquivalenten deutlich.

4.1.3 Reaktivität des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76**

Wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, wurde der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** bei der Reaktion von SF_6 mit **52** bzw. **55** isoliert. Da **76** erst der zweite isolierte Fluorido-Übergangsmetallkomplex ist, bei dem das Metallion lediglich dreifach koordiniert ist, erschienen Studien über das Reaktionsverhalten attraktiv.^[199] Ein besonderer Fokus sollte dabei auf der Umsetzung von **76** zu Nickel(I)-Verbindungen liegen – idealerweise zu **55**, um einen Synthese- oder Katalysezyklus für die SF_6 -Aktivierung zu schließen (siehe Abbildung 4.50).

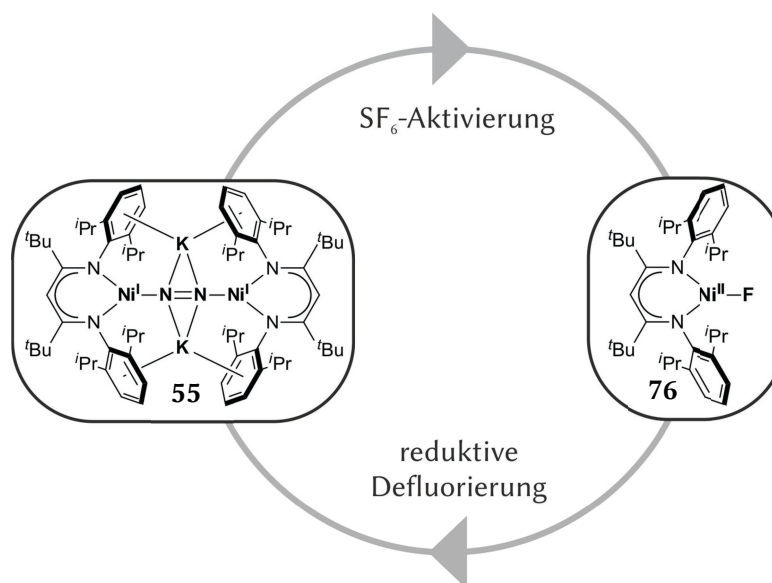


Abbildung 4.50 Schematische Darstellung des anvisierten geschlossenen Synthesezyklus am Beispiel von **55** als Edukt.

Zunächst wurde das Reaktionsverhalten von **76** gegenüber Kaliumgraphit untersucht. Eine Suspension von **76** und KC_8 in *n*-Hexan wurde für 16 Stunden bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Nach Aufarbeitung wurde **55** in einer Ausbeute von 11% isoliert. Der Wechsel des Lösemittels zu Benzol brachte keine Ausbeuteverbesserung. Die Reaktionsgleichungen sind in Abbildung 4.51 dargestellt. Wurde allerdings **76** zunächst unter Verwendung von Chlortrimethylsilan in **18** überführt (siehe Abschnitt 4.1.2.2), und **18** anschließend durch Kaliumgraphit in Gegenwart von Distickstoff reduziert, konnte **55** in einer Gesamtausbeute von 29% isoliert werden. Damit ist es gelungen, einen geschlossenen Synthesezyklus für die nickelvermittelte SF_6 -Aktivierung zu entwickeln (siehe Abbildung 4.52).

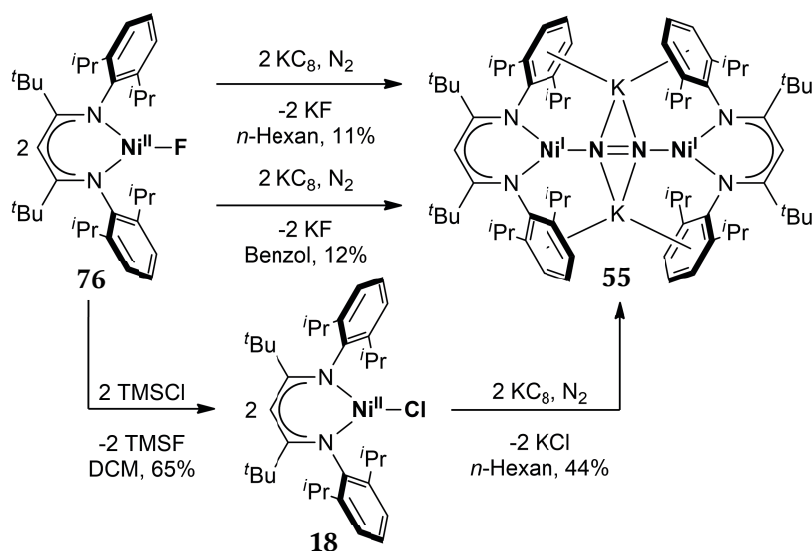


Abbildung 4.51 Darstellung von **55** ausgehend von **76**. Die Reaktion von **76** und KC_8 führte in Gegenwart von N_2 in *n*-Hexan bzw. Benzol zu **55** in einer Ausbeute von 11% bzw. 12%. Über **18** wurde **55** in einer Gesamtausbeute von 29% isoliert.

76 verhält sich gegenüber Glasoberflächen reaktiv (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Damit im Einklang steht, dass **76** bereitwillig mit Silanen $[\text{R}_3\text{SiX}]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) unter Bildung der entsprechenden Fluorsilane reagiert. Im Abschnitt 4.1.2.2 wurde bereits auf die Reaktion von **76** mit Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisilathian eingegangen. Weitere Beispiele beinhalten die Reaktion von **76** mit Trimethylsilyltriflat. Dabei kann der Triflato-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{OTf}]$, **88**, in 80%iger Ausbeute erhalten werden.^{z, [167]} **76** wurde zudem erfolgreich mit Trimethylsilylazid zu einem Azido-Nickel(II)-Komplex umgesetzt (siehe Abschnitt 4.1.4.5).

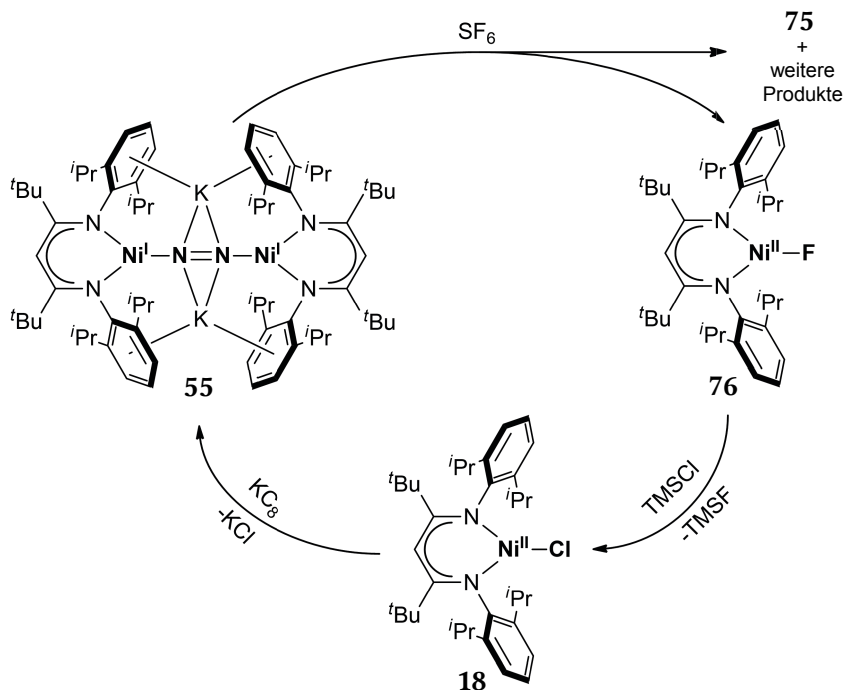


Abbildung 4.52 Geschlossener Syntheseyklus der nickelvermittelten SF_6 -Aktivierung.

^z **88** wurde von HORN ausführlich charakterisiert.^[167]

Triebkraft der Reaktionen von **76** mit Silanen ist jeweils die thermodynamisch günstige Knüpfung einer Silizium–Fluor-Bindung. Diese Triebkraft könnte auch für die Erzeugung eines Nickel(I)-Komplexes aus **76** genutzt werden: In früheren Arbeiten wurde durch PFIRRMANN die Darstellung des Hydrido-Nickel(II)-Komplexes **53** ausgehend von **20** und K[HBet₃] anvisiert. Anstelle von **53** bildete sich jedoch ein Nickel(I)-Komplex; in Gegenwart von N₂ entstand **52** (siehe Abschnitt 2.2.2.3).^[133,134,168] **52** reagiert mit SF₆ zu **76** (siehe Abschnitt 4.1.2.2 und 4.1.2.6). Es erschien daher vielversprechend, die Reaktion von **76** mit Silanen (Et₃SiH) näher zu untersuchen. Im Falle einer Umsetzung von **76** mit dem eingesetzten Silan zu **53** sollte dieses im Zuge einer reduktiven Eliminierung von elementarem Wasserstoff zu einem Nickel(I)-Komplex führen (siehe Abbildung 4.53).

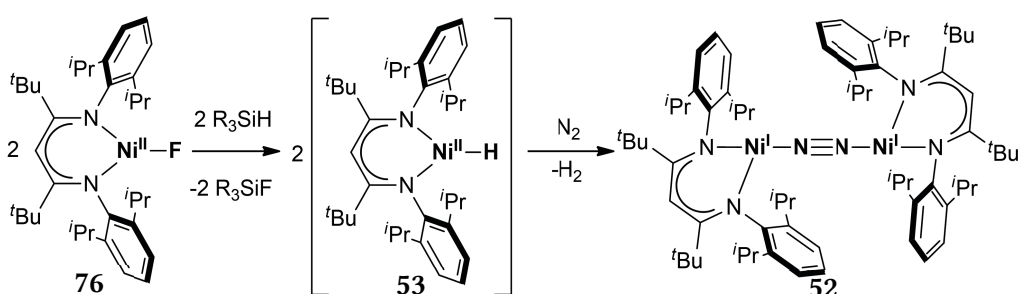


Abbildung 4.53 Anvisierte Hydrodefluorierung von **76**. Bei erfolgreicher Reaktion von **76** und R₃SiH zu **53** wäre in Gegenwart von Distickstoff und Abwesenheit von weiteren Elektronenpaardonatoren der Distickstoff-Nickel(I)-Komplex **52** zugänglich.

Da der isolierte Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** eine geringe Löslichkeit in *n*-Hexan und Benzol aufweist, wurden **76** und Triethylsilan zunächst in Dichlormethan zur Reaktion gebracht. Als Produkt bildete sich jedoch der Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18** in einer Ausbeute von 88% (siehe Abbildung 4.54). Die Ergebnisse einer *in-situ* ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Analyse der Reaktion in DCM-d₂ bestätigten die Bildung von Fluortriethylsilan. Allerdings wurden nach Aufnahme eines *in-situ* ¹H-NMR-Spektrums keine Hinweise auf die Bildung von Diwasserstoff erhalten. Demnach könnte die Bildung von **18** auch über eine direkte Reaktion von **53** mit DCM unter Bildung von **18** und Chlormethan erfolgt sein.

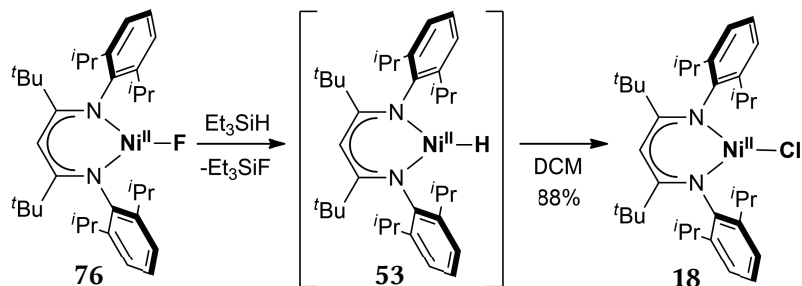


Abbildung 4.54 Reaktion des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** mit Triethylsilan in DCM. Es entstand der Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18** in 88% Ausbeute.

In THF führte die Reaktion von **76** und Triethylsilan vermutlich zu Nickel(I)-Verbindungen. Bei der *in-situ* ESR-Analyse einer Lösung von **76** und 1.1 Äquivalenten Triethylsilan in THF wurde ein äußerst breites ESR-Signal detektiert (siehe Abbildung 8.11 in Abschnitt 8.3.1). Dieses stimmte nicht mit dem vorher von HOLLAND veröffentlichten ESR-Signal des Nickel(I)-Komplexes $[L^{tBu}Ni^I(THF)]$ (**21**) überein.^{aa, [165]} Die Ergebnisse einer *in-situ* 1H -NMR-spektroskopischen Analyse wiesen zudem auf die gleichzeitige Bildung des Hydroxido-Nickel(II)-Komplexes **74** sowie von weiteren, nicht identifizierten Nickel(II)-Komplexen hin. Zusammenfassend belegten die Ergebnisse dennoch die Bildung von Nickel(I)-Komplexen bei der Reaktion von **76** und Triethylsilan. Daher wurden die Reaktionen von **52** bzw. **55** mit SF_5Ph (als leicht ^{19}F -NMR-spektroskopisch quantifizierbares SF_6 -Derivat) sowie die Reaktion von **55** mit SF_6 in Gegenwart eines Überschusses an Triethylsilan wiederholt (mit Benzol- d_6 als Lösemittel). Die Ergebnisse der *in-situ* 1H - bzw. ^{19}F -NMR-spektroskopischen Analysen der jeweiligen Produktlösungen wiesen auf die Bildung von stöchiometrischen Mengen an Fluortriethylsilan (bezogen auf die Stoffmenge von in Abwesenheit von Triethylsilan zu erwartendem **76**) hin. Somit wurde geschlussfolgert, dass die Reaktion von **76** mit Silanen nicht zu Nickel(I)-Komplexen führte, die SF_6 aktivieren können.

In diesem Abschnitt wurde das Reaktionsverhalten von **76** beleuchtet (siehe Abbildung 4.55) beleuchtet: $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) reagiert bereitwillig mit Siliziumverbindungen $[R_3SiX]$ ($R = Me, Et$)

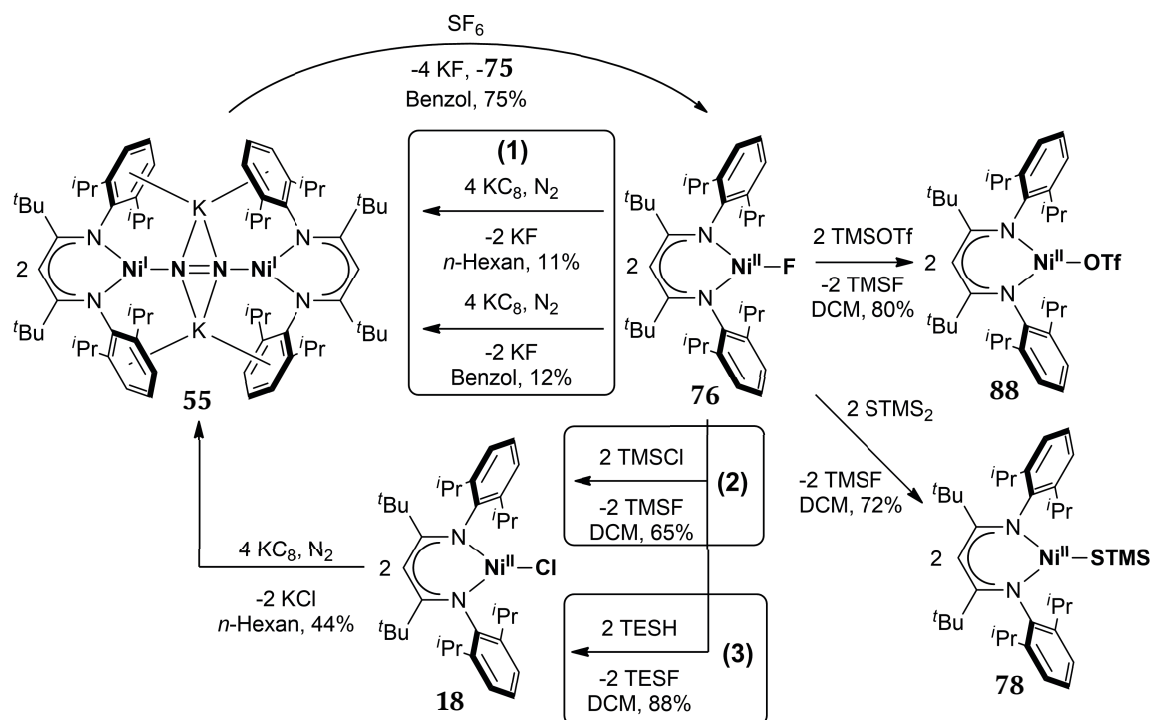


Abbildung 4.55 Zusammenfassung der in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse. Es ist gelungen, einen geschlossenen Syntheszyklus für die nickelvermittelte SF_6 -Aktivierung (Weg 1-3) zu entwickeln.

^{aa} HOLLAND et al. verwendeten für die ESR-spektroskopische Charakterisierung von **21** Methyltetrahydrofuran.

zu Nickel(II)-Komplexen $[L^{tBu}Ni^{II}X]$ unter Bildung von $[R_3SiF]$. Des Weiteren wurde ein geschlossener Synthesekreis für die SF_6 -Aktivierung erarbeitet. Vor Beginn dieser Arbeit war ein solcher präzedenzlos (siehe Abschnitt 1.4.1); erst kürzlich wurde von BRAUN und Mitarbeitern von einer rhodiumvermittelten, katalytischen Umsetzung von SF_6 in Gegenwart von Triethylsilan und Phosphanen berichtet.^[210–213]

Während die Aktivierung von SF_6 an Metallzentren in den letzten Jahren einige Aufmerksamkeit erfahren hat,^[193,194,210–213] sind andere FT-Gase bislang nicht im Fokus aktueller Forschung (siehe Abschnitt 1.2). Der Ausstoß von Stickstofftrifluorid hat in den letzten Jahren die größten Steigerungsraten erfahren (siehe Abschnitt 1.2). Die Koordinationschemie von NF_3 ist hingegen vollkommen unbekannt (siehe Abschnitt 1.4.2). Im nachfolgenden Kapitel wird die Aktivierung von NF_3 an **52** bzw. **55** untersucht.

4.1.4 Aktivierung von NF_3

4.1.4.1 Die Reaktion von **52** und **55** mit einem Überschuss NF_3

In Abschnitt 1.4.2 wurde das Reaktions- und Koordinationsverhalten von Stickstofftrifluorid zusammengefasst. Auf dieser Basis und vor dem Hintergrund der Ergebnisse, die für die Reduktion von SF_6 durch **52** bzw. **55** erhalten wurden, wurde die in Abbildung 4.56 dargestellte Reaktivität von NF_3 gegenüber **52**^{Mono} bzw. **55** erwartet.

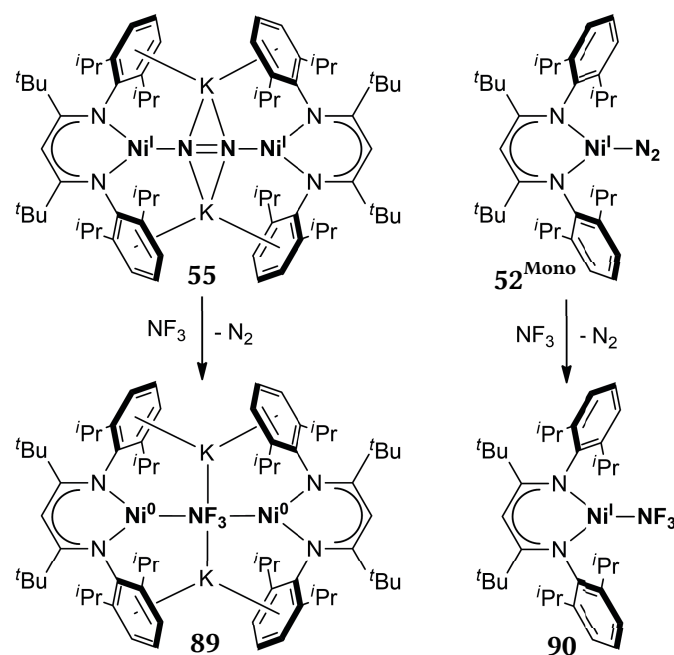


Abbildung 4.56 Erwarteter Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von NF_3 mit **55** bzw. **52**^{Mono}. Im ersten Schritt wird der labil gebundene N_2 -Ligand durch NF_3 substituiert. Anschließend könnte in **89** bzw. **90** Elektronendichte von den reduzierten Nickelionen auf den NF_3 -Liganden übertragen werden.

Zur Aktivierung von SF_6 durch **52** bzw. **55** war der Kontakt des schwach koordinierenden Moleküls SF_6 mit den reduzierten Nickelmetallzentren erforderlich (siehe Abschnitt 4.1.2). Zwar handelt es sich bei NF_3 ebenfalls um einen schwachen Liganden (siehe Abschnitt 1.4.2),^[54–56,66] im Vergleich mit SF_6 oder N_2 sollte NF_3 jedoch stärker koordinierend wirken, da es im Gegensatz zu diesen Molekülen beispielsweise polarisiert ist.^[37,54,55] Vor diesem Hintergrund wurde die Bildung der entsprechenden Addukt-Komplexe unter Verdrängung des Distickstoffliganden erwartet. So war ausgehend von **55** die Bildung des dinuklearen NF_3 -Nickelkomplexes $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^0)_2(\text{NF}_3)]$, **89**, und ausgehend von **52**^{Mono} die Entstehung des NF_3 -Nickel(I)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NF}_3)]$, **90**, denkbar. Sowohl **89** als auch **90** sollten aufgrund des direkten oder über ein Fluoratom vermittelten Kontaktes eines reduzierten Nickelions mit einem Stickstoffatom in der Oxidationsstufe +3 labil sein. Nach Übertragung von Elektronendichte auf den NF_3 -Liganden wären die sich bildenden, formal zu $[\text{NF}_3]^-$ bzw. $[\text{NF}_3]^{2-}$ reduzierten NF_3 -Liganden äußerst reaktiv. Da das NF_3 -Molekül lediglich unbesetzte Molekülorbitale besitzt, die antibindend sind, sollte es bei der Übertragung von

Elektronendichte auf dieses Molekül zu einer N–F-Bindungsschwächung und gegebenenfalls sogar zu einem N–F-Bindungsbruch kommen. Ausgehend von formal gebildeten $[\text{NF}_3]^-$ -Ionen wäre die unmittelbare Folge eine Freisetzung von NF_2 -Radikalen, die beispielsweise nach Rekombination Tetrafluorhydrazin N_2F_4 bilden könnten. Über eine solche Reaktivität von NF_3 gegenüber reduzierenden Metalloberflächen bei hohen Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) wurde bereits vielfach berichtet, wie im Abschnitt 1.4.2 erläutert.

Im Kontakt mit einer NF_3 -Atmosphäre färbte sich eine violette Lösung von **55** in *n*-Hexan, gerührt in einem PFA-Gefäß, innerhalb von Sekunden braun. Im weiteren Verlauf hellte sich die Lösung auf, und nach 16-stündigem Rühren wurde eine gelbe Suspension erhalten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein brauner Feststoff isoliert, der teilweise in Benzol- d_6 löslich war. Das ^1H -NMR-Spektrum eines C_6D_6 -Extraktes dieses Feststoffes wies auf die Entstehung einer Mischung verschiedener diamagnetischer Nickel(II)-Komplexe hin, deren Signaturen keinen bekannten Nickelverbindungen zugeordnet werden konnten. Das ^1H -NMR-Spektrum lieferte zudem keine Hinweise auf die Bildung paramagnetischer Nickel(II)-Komplexe (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Einzelheiten über die NMR-Signaturen von paramagnetischen β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen). Anschließend wurde die Reaktion von **52** und NF_3 untersucht: Im Kontakt mit einer NF_3 -Atmosphäre hellte sich eine braune Lösung von **52** in *n*-Hexan innerhalb weniger Minuten stark auf, und nach 16-stündigem Rühren wurde eine gelbbraune Suspension erhalten. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde ein brauner Feststoff isoliert. Die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren eines C_6D_6 -Extraktes des Rohproduktes und das IR-Spektrum des Feststoffes unterschieden sich nur unwesentlich von jenen Spektren, die für C_6D_6 -Lösungen bzw. den Feststoff des Rohproduktes nach der Umsetzung von **55** mit einem Überschuss an NF_3 erhalten wurden.

Die angeführten Ergebnisse zeigen somit klar, dass **52** und **55** bereits unter milden Bedingungen mit NF_3 reagieren. Reaktionen von Metallkomplexen mit NF_3 wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. Um ein tieferes Verständnis hierfür zu entwickeln, wurden mechanistische Studien durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

4.1.4.2 *In-situ* ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **55** mit NF_3

Um den Verlauf der NF_3 -Aktivierung durch **55** besser nachvollziehen und gegebenenfalls Intermediate detektieren zu können, wurde **55** in Benzol- d_6 mit vier Äquivalenten NF_3 umgesetzt und die Reaktionsmischung ^1H -NMR-spektroskopisch nach 10 Minuten, 3 und 18 Stunden in Gegenwart von Tetramethylsilan als Standard analysiert (siehe Abbildung 4.57).^{bb}

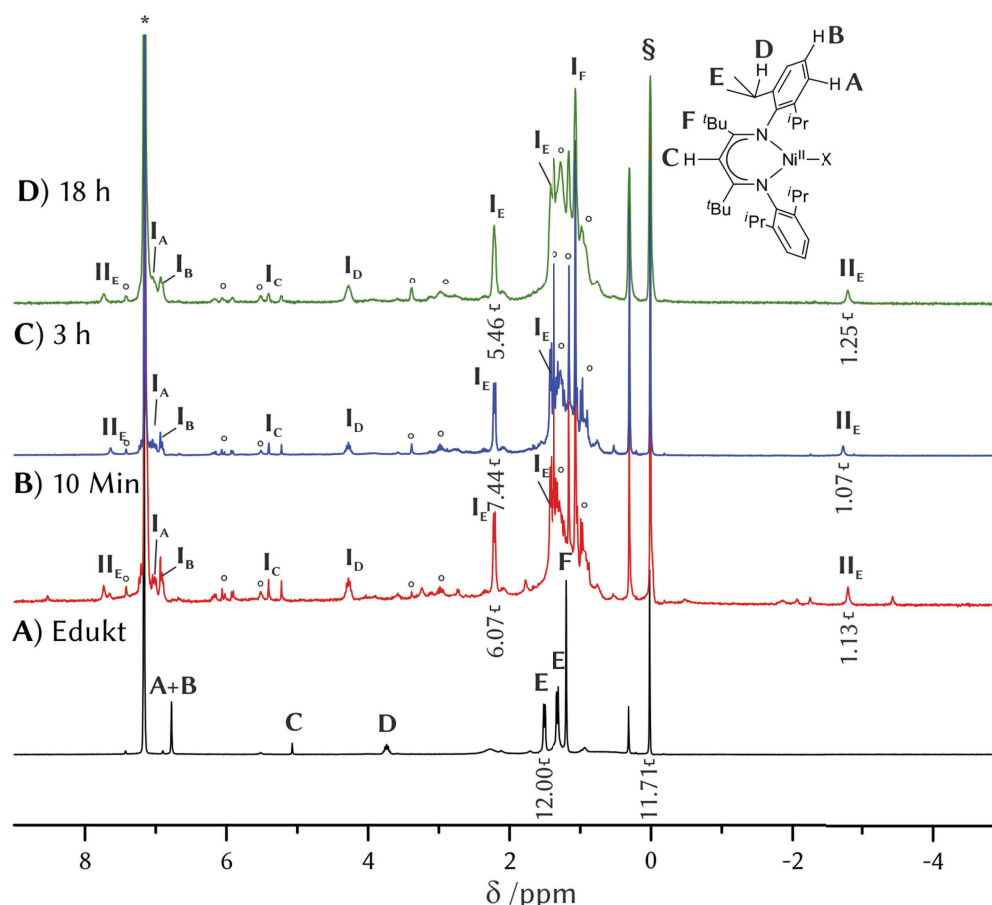


Abbildung 4.57 ^1H -NMR-spektroskopische Analyse (300.1 MHz) einer Lösung von **55** in Benzol- d_6 , zu der 4 Äquivalente NF_3 gegeben wurden. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit ist nur der Bereich von 9 bis -5 ppm gezeigt; das ^1H -NMR-Spektrum des Edukts ist um den Faktor sechs verkleinert. Die Buchstaben von A bis F stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden her. Mit S ist das Signal des Standards, mit ° nicht zugeordnete Signale, die möglicherweise β -Diketiminato-Nickelkomplexen zugeordnet werden könnten, und mit * das Restprotonensignal des Lösemittels Benzol- d_6 gekennzeichnet. A) Diamagnetisches Edukt **55**. Das Integralverhältnis zwischen den Methylgruppen zweier *iso*-Propylgruppen von **55** und TMS betrug 12.00:11.71. B) ^1H -NMR-Spektrum nach zehnminütigem Kontakt mit NF_3 . Es entstand eine Mischung aus diamagnetischen und paramagnetischen Nickel(II)-Verbindungen. Mit I und II sind die beiden Verbindungen mit den größten spektralen Ausbeuten gekennzeichnet. Das Verhältnis von zwei *iso*-Propylgruppen von I (I_E) und TMS betrug 6.07:11.71 (52%), jenes der beiden *iso*-Propylgruppen von II und TMS betrug 1.13:11.71 (10%). C) ^1H -NMR-Spektrum nach vier Stunden. I und II waren die Hauptprodukte. Der Anteil von I hatte sich (64%) erhöht, jener von II war unverändert geblieben (9%). D) Nach 18 Stunden war der Anteil von I gesunken (47%), jener von II blieb konstant (11%). II konnten weitere Resonanzen zugeordnet werden, die nicht gezeigt sind: II_A 46, II_D 22, II_B -31 ppm.

^{bb} Bei der Verwendung von substöchiometrischen Stoffmengen an NF_3 konnten keine verwertbaren bzw. reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden. Das tatsächlich übertragene NF_3 -Volumen unterlag großen Schwankungen. Größere Eduktkonzentrationen waren problematisch, weil dann Suspensionen erhalten wurden, die nicht für NMR-spektroskopische Analysen geeignet waren.

Nach einer Reaktionszeit von zehn Minuten wurde im ^1H -NMR-Spektrum eine Mischung paramagnetischer und diamagnetischer β -Diketiminato-Nickelkomplexe detektiert. Die spektrale Ausbeute der Hauptprodukte **I** (diamagnetisch) und **II** (paramagnetisch) betrug 52% bzw. 10% bezogen auf das Integralverhältnis zum Standard TMS und dessen Ausgangsverhältnis zum eingesetzten Edukt **55**.^{cc} Der fehlende Anteil könnte einerseits auf das Vorliegen von Nickel(I)-Komplexen zurückgeführt werden, andererseits wurde eine Reihe weiterer Resonanzen detektiert, die zunächst nicht zugeordnet werden konnten (siehe die in Abbildung 4.57 mit \circ gekennzeichneten Resonanzen). Eventuell wurden sie von unsymmetrischen β -Diketiminatoliganden, die in einem diamagnetischen Nickelkomplex an ein Nickelion koordinieren, verursacht. Solche unsymmetrischen β -Diketiminatoliganden könnten beispielsweise im Zuge einer C-H-Funktionalisierung des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden entstehen. Über die C-H-Funktionalisierung von aromatischen und aliphatischen Verbindungen durch NF_3 wurde bereits berichtet; diese erfolgt oberhalb von 400 °C vermutlich über die Spaltung einer der N-F-Bindungen von NF_3 , und die entstehenden Produkte reagieren mit den C-H-Bindungen der organischen Moleküle.^[66,86–88] Sollten durch Reaktion von NF_3 mit **55** bei Raumtemperatur ebenfalls reaktive N_yF_{yx} -Verbindungen ($y = 1, 2$; $x < 3$, beispielsweise Tetrafluorhydrazin oder das NF_2 -Radikal) zugänglich sein, wäre eine Reaktion derselben mit dem β -Diketiminatoliganden plausibel.

Nach drei Stunden wurde der Signalsatz von diamagnetischem **I** in einer spektralen Ausbeute von 64%, der Signalsatz von paramagnetischem **II** in einer Ausbeute 9% detektiert. Nach 18 Stunden betrug die spektrale Ausbeute von **I** 47% und die von **II** 11%. Es entstand eine Suspension, was die geringeren Intensitäten der Resonanzen von **I** zu diesem Zeitpunkt erklären könnte.

Bei der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktion von **55** gelöst in C_6D_6 mit vier Äquivalenten NF_3 wurde, neben Resonanzen, die zu gelöstem bzw. gasförmigem Stickstofftrifluorid gehörten, eine breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -81 ppm detektiert. In Abbildung 4.58 ist das ^{19}F -NMR-Spektrum, das zehn Stunden nach NF_3 -Zugabe zu **55** erhalten wurde, gezeigt. Es ergaben sich im zeitlichen Verlauf der Reaktion nur geringfügige Änderungen.^{dd} Fluoratome, die an Stickstoffatome gebunden sind, besitzen üblicherweise positive chemische Verschiebungen. Die Resonanz von Tetrafluorhydrazin besitzt eine chemische Verschiebung von $+60$ ppm, jene von *cis*- bzw. *trans*-Difluordiazin eine chemische Verschiebung von $+138$ ppm bzw. $+95$ ppm.^[69,214] Für die Fluoratome von organischen Fluorimininen sind negative chemische Verschiebungen beobachtet worden.^[215]

^{cc} Die Protonensignale von paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden sind in ^1H -NMR-spektroskopischen Experimenten integrierbar, weil die Relaxationszeiten der Protonen ungewöhnlich lang sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Details über die Ursache dieser langen Relaxationszeiten).

^{dd} Das Intensitätsverhältnis der Signale von gelöstem und gasförmigem NF_3 änderte sich. Zugleich war eine Abnahme der Gesamtintensität dieser Signale zu beobachten.

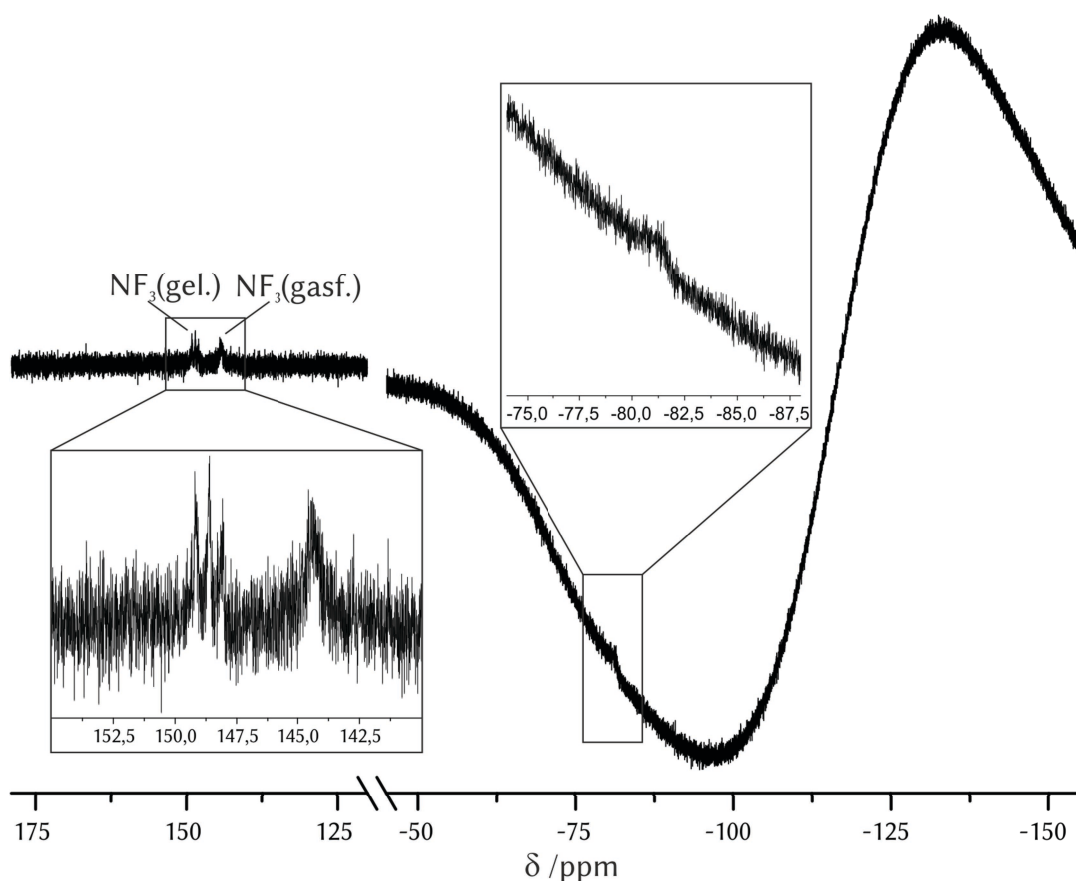


Abbildung 4.58 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) der Reaktion von **55** und NF_3 in Benzol-d_6 . Es wurden drei Resonanzen vergleichbarer Intensität beobachtet, von denen jene bei 148 ppm in Benzol-d_6 gelöstem NF_3 und jene bei 144 ppm gasförmigen NF_3 zugeordnet wurde. Die Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -81 ppm wurde während des gesamten Reaktionsverlaufs, nicht aber bei der Analyse reinem Stickstofftrifluorids detektiert. Die gekrümmte Basislinie, die im Hochfeldbereich des ^{19}F -NMR-Spektrums detektiert wurde, war auf die Verwendung eines aus PFA bestehenden NMR-Rohr-Einsatzes zurückzuführen.

Möglicherweise könnte also die Bildung eines Fluorimins das Signal bei -81 ppm erklären. Dieses Signal könnte auch im Zusammenhang mit den im ^1H -NMR-Spektrum detektierten Resonanzen unbekannter Herkunft stehen (siehe die mit ° gekennzeichneten Signale in Abbildung 4.57).

Für ein tieferes Verständnis der Reaktionsabläufe waren daher weitere Untersuchungen notwendig. Nachdem die ^{19}F -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung keine Hinweise auf intermediäre Stickstofffluoride geliefert hatte, wurde im nächsten Schritt die Gasphase der Reaktion von NF_3 und **55** infrarotspektroskopisch untersucht.

4.1.4.3 Infrarotspektroskopische Untersuchungen der Gasphase der Reaktion von 55 mit NF_3

Um zu klären, ob bei der Reaktion von NF_3 mit 55 flüchtige Intermediate oder Produkte gebildet werden, wurde die Gasphase bei der Reaktion von zwei Äquivalenten NF_3 und 55 infrarotspektroskopisch untersucht. Die in Intervallen aufgenommenen Infrarotspektren belegten die Abnahme der intensiven Absorptionsbande von NF_3 bei 910 cm^{-1} über einen Zeitraum von zehn Stunden. Es konnten in der Gasphase jedoch keine weiteren Verbindungen außer dem Lösemittel Benzol detektiert werden. Das Integral der Absorptionsbande von NF_3 stand in einem linearen Verhältnis zu dessen Gasphasenkonzentration. Entsprechend wurde dessen relative Gasphasenkonzentration $[\text{NF}_3]/[\text{NF}_3]_0$ gegen die Zeit aufgetragen (siehe Abbildung 4.59).

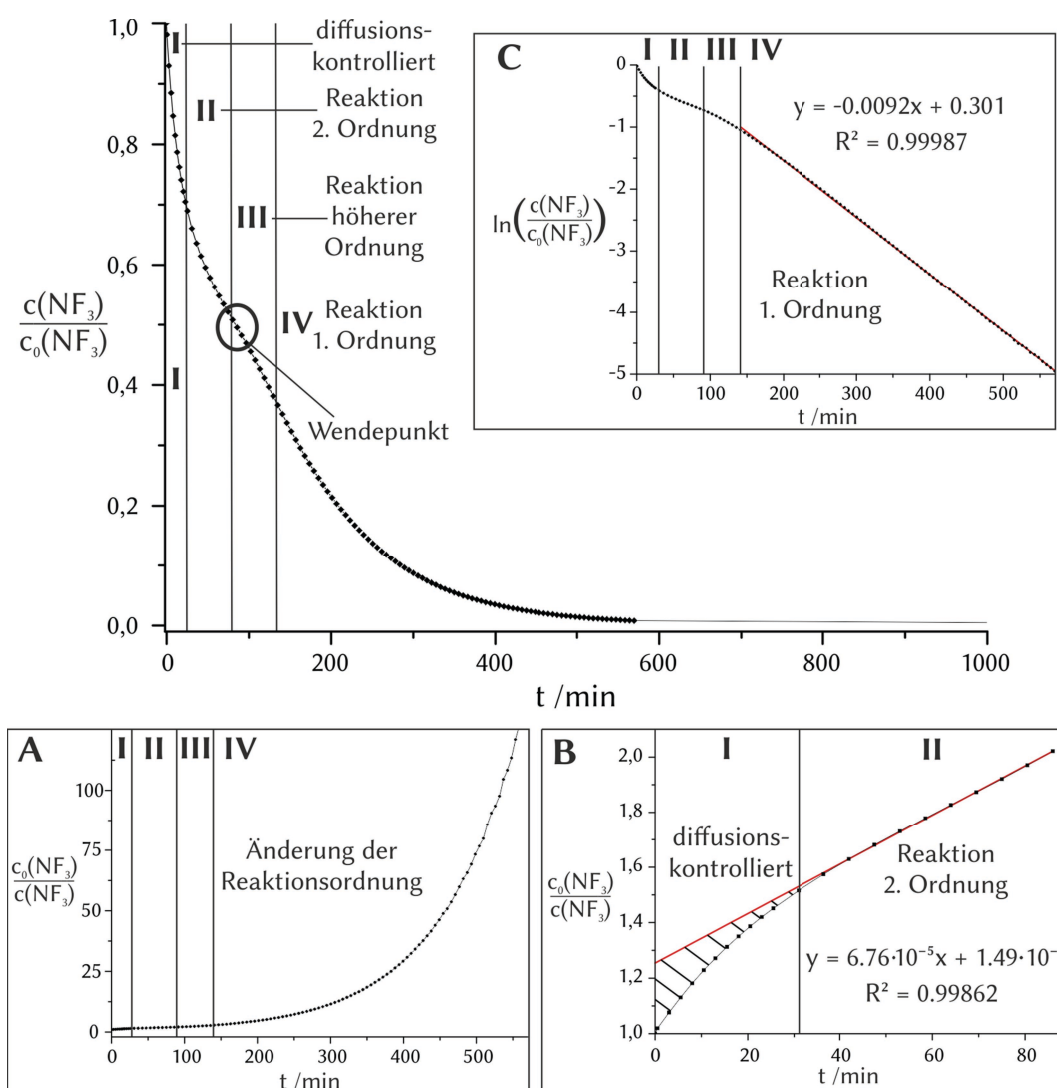


Abbildung 4.59 Auftragung der relativen Gasphasenkonzentration $[\text{NF}_3]/[\text{NF}_3]_0$ im Verlauf der Reaktion von 55 mit NF_3 in Benzol gegen die Zeit. Die Entwicklung der Konzentration von NF_3 konnte nicht allein durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster oder zweiter Ordnung beschrieben werden (siehe den markierten Wendepunkt und Kasten A). Die zeitliche Änderung von $[\text{NF}_3]/[\text{NF}_3]_0$ ließ sich in vier Phasen (I-IV) unterteilen. Die erste Phase (I) verlief diffusions- bzw. effusionskontrolliert, bis ein Gleichgewicht zwischen der 55 enthaltenen Lösung und der Gasphase erreicht war. In Phase II ergab die zeitliche Auftragung von $[\text{NF}_3]_0/[\text{NF}_3]$ eine Gerade, was auf eine Reaktion zweiter Ordnung schließen lassen könnte (siehe Kasten B). In Phase III veränderte sich die Reaktionsordnung. In Phase IV wurde eine Reaktion erster Ordnung beobachtet (siehe Kasten C).

Die zeitliche Entwicklung der Konzentration von NF_3 in der Gasphase besaß einen Wendepunkt, der ungefähr bei $[\text{NF}_3]/[\text{NF}_3]_0 = 0.5$ lag. Die Änderung der Gasphasenkonzentration von NF_3 konnte entsprechend nicht allein durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster oder zweiter Ordnung beschrieben werden, sondern durch Berücksichtigung vier unterschiedlicher Reaktionsphasen (I–IV). In Phase I verlief die Konzentrationsänderung effusions- bzw. diffusionskontrolliert (siehe auch Abschnitt 6.2.2.2 zu den Details des Versuchsaufbaus). Parallel dazu fand bereits die Reaktion von **55** mit NF_3 statt. In Phase II der Reaktion sank die beobachtete NF_3 -Konzentration vermutlich allein durch die Reaktion von NF_3 mit **55**. Das Reziprok der relativen NF_3 -Konzentration stand in einem linearen Verhältnis zur Zeit. Dies implizierte eine Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung. Nach Erreichen einer Konzentration, die ungefähr der halben NF_3 -Ausgangskonzentration entsprach, wurde Phase III beobachtet. In dieser veränderte sich die Reaktionsordnung, wahrscheinlich weil mehrere, gegenüber NF_3 reaktive Nickelkomplexe in Lösung gleichzeitig vorlagen: Das lineare Verhältnis zwischen der Zeit und der reziproken relativen Konzentration war aufgehoben. In der vierten Phase (IV) wurde ein lineares Verhältnis zwischen dem natürlichen Logarithmus der relativen Konzentration und der Zeit beobachtet. Dies ließ auf eine Reaktion nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung schließen, bei der NF_3 vermutlich nicht durch **55** sondern durch eine neue Spezies verbraucht wurde.^{ee} In Konsequenz für den Mechanismus der NF_3 -Aktivierung durch **55** unterstützen die Daten also die Formulierung des ersten Schrittes als bimolekulare Reaktion (siehe Abbildung 4.60).

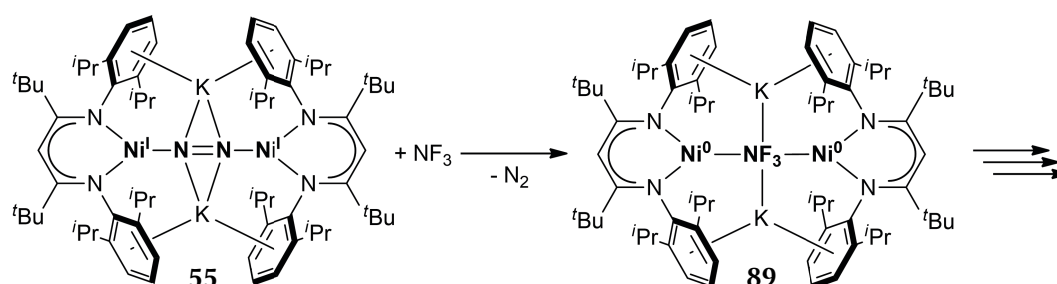


Abbildung 4.60 Postulierter erster Schritt der Reaktion von **55** mit NF_3 . Die aus der infrarotspektroskopischen Analyse der Gasphase gewonnenen Daten implizieren eine Reaktion zweiter Ordnung, in der ein Molekül NF_3 mit einem Molekül **55** reagiert. Wahrscheinlich entsteht dabei nach Distickstoffeliminierung zunächst der homodinukleare NF_3 -Nickelkomplex **89**, der nach Elektronenübertragung auf den NF_3 -Liganden weiterreagieren würde.

Vermutlich bildete sich bei der Reaktion von NF_3 mit **55** zunächst ein Addukt-Komplex, der die Konstitution des NF_3 -Nickelkomplexes $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni})_2(\mu\text{-NF}_3)]$ (**89**) aufweisen könnte. Ausgehend von einem solchen Addukt-Komplex kam es im nächsten Schritt wahrscheinlich zur Reduktion des NF_3 -Liganden, bei gleichzeitiger Oxidation der formal in der Oxidationsstufe 0 befindlichen

^{ee} Tatsächlich reagiert ein Reaktionsprodukt der Reaktion von **55** mit NF_3 , nämlich der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76**, mit NF_3 (siehe Abschnitt 4.1.4.6)

Nickelatome. Ausgehend von **89** ist die Übertragung von zwei oder vier Elektronen auf den NF_3 -Liganden vorstellbar (siehe Abbildung 4.61). Bei der Übertragung von zwei Elektronen entstünde nach Eliminierung von zwei Äquivalenten Kaliumfluorid der Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-NF})]$, **91**. Bei einer Vier-Elektronen-Reduktion würden der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** sowie formal der Nickelkomplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni})\text{N}]$, **92**, in einem Verhältnis von 1:1 entstehen. Während die Stabilität von **92** sicherlich gering wäre, hätte sich der Komplex **76** jedoch als Endprodukt der Reaktion von **55** und NF_3 bereits während der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse zu erkennen geben müssen. **76** entzog sich allerdings der NMR-spektroskopischen Detektion (siehe Abschnitt 4.1.4.2), was durch eine Reaktion von **76** mit NF_3 erklärbar wäre.^{ff}

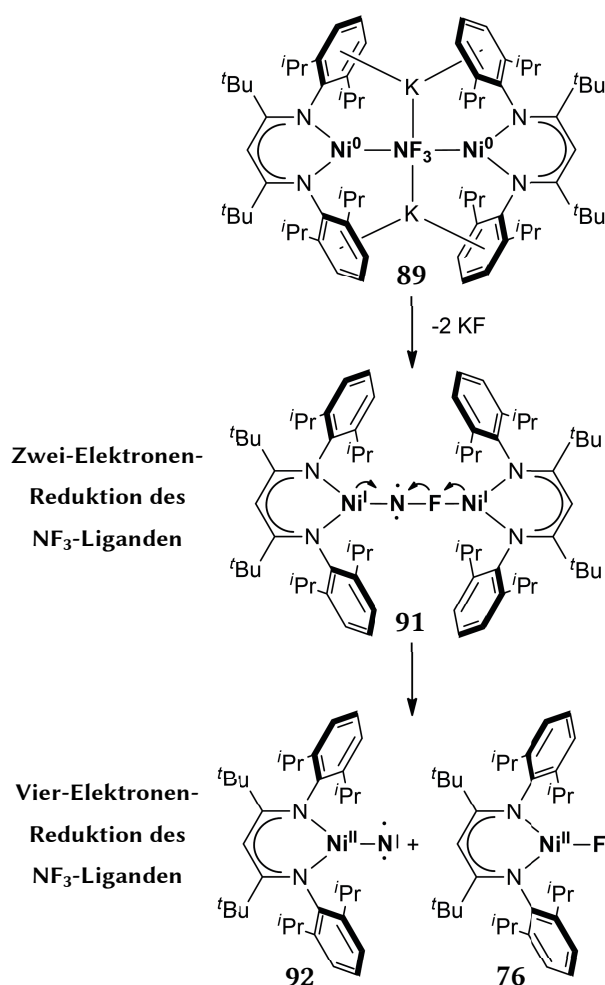


Abbildung 4.61 Denkbare Reduktion des NF_3 -Liganden ausgehend von **89**. Bei einer Zwei-Elektronen-Reduktion könnte der Nickel(I)-Komplex **91** entstehen. Bei einer Übertragung von zwei weiteren Elektronen auf den zentralen, diradikalischen Liganden würden der Nitren-Nickel(II)-Komplex **92** sowie der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** gebildet werden.

Bei der Reaktion von **55** und NF_3 werden Nickel(I)-Komplexe gebildet. Dementsprechend erschienen ESR-spektroskopische Untersuchungen für die weitere Aufklärung des Mechanismus sinnvoll.

^{ff} Tatsächlich stellte sich heraus, dass **76** mit NF_3 reagiert (siehe Abschnitt 4.1.4.6).

4.1.4.4 In-situ ESR-spektroskopische Analyse der Reaktion von 55 und NF_3

Eine violette Lösung von **55** in Benzol wurde in einem ESR-Rohr mit einer NF_3 -Atmosphäre in Kontakt gebracht. Anschließend wurde unmittelbar auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum der hellbraunen, gefrorenen Lösung aufgenommen. Anschließend wurde die Probe auf Raumtemperatur erwärmt, nach zehn Minuten bei Raumtemperatur auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum der nun gelblichen, gefrorenen Lösung aufgenommen. Weitere Messungen wurden nach insgesamt vier bzw. 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die erhaltenen ESR-Spektren sind in Abbildung 4.62 gezeigt.

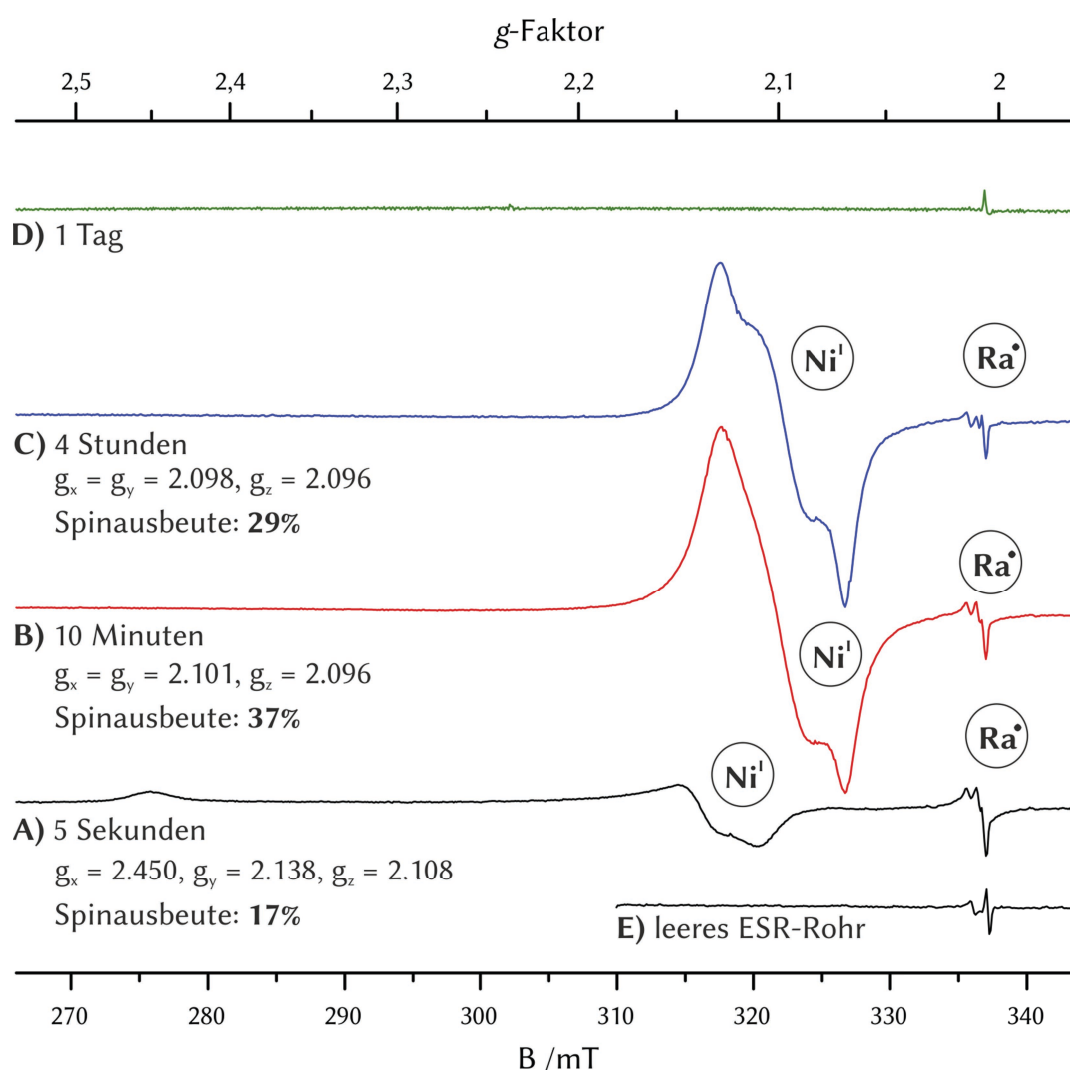


Abbildung 4.62 Veränderung der ESR-Spektren (9.45 GHz bei 77 K) im Verlauf der Reaktion von **55** (0.82 mM in Benzol) mit einem Überschuss an NF_3 . **A)** Nach fünf Sekunden wurde ein ESR-Signal detektiert, das vermutlich auf die Gegenwart zweier verschiedener paramagnetischer Nickel(I)-Verbindungen zurückgeführt werden kann. Des Weiteren wurde ein Signal detektiert, dessen Konstitution nicht allein mit dem durch eine radikalische Verunreinigung im experimentellen Aufbau verursachten Signal erklärt werden kann (vergleiche **E**). **B)** Nach 10 Minuten wurde ein intensiveres ESR-Signal detektiert, das durch einen Nickel(I)-Komplex sowie eine radikalische Verbindung verursacht worden sein könnte. **C)** Nach 4 Stunden wurde ein ESR-Signal beobachtet, das jenem nach 10 Minuten ähnelte. **D)** Nach einem Tag wurde ein wenig intensives ESR-Signale detektiert, das durch eine Verunreinigung im experimentellen Aufbau verursacht wurde. Die Konstitution dieses Signals unterscheidet sich durch eine im Vergleich zu den anderen Spektren geringere Auflösung (20 mV statt 1 mV Sensitivität).

Fünf Sekunden nach NF_3 -Zugabe (**A** in Abbildung 4.62) waren im ESR-Spektrum zwei ESR-Signale detektierbar, wovon eines auf einen Nickel(I)-Komplex zurückgehen sollte. Die g -Werte dieses rhombisch aufgespaltenen Signals wurden durch spektrale Simulation zu $g_x = 2.450$, $g_y = 2.138$ und $g_z = 2.108$ bestimmt (siehe Abbildung 8.12 in Abschnitt 8.2.4). Ob es sich hierbei um einen Nickel(I)-Komplex handelt, bei dem das Nickelion in einer Y- oder T-förmigen Umgebung koordiniert ist, konnte nicht abschließend festgestellt werden. Die g -Werte ähneln jedoch solchen von Nickel(I)-Komplexen mit Nickelionen in einer T-förmigen Koordinationsumgebung, da die Komponenten des g -Wertes eine vergleichsweise hohe Anisotropie aufweisen (vergleiche auch das ESR-Spektrum von **56** in Abbildung 4.8 auf Seite 43).^[118,124,127,133,134,165,167,168] Im ESR-Spektrum wurde ein zweites Signal bei 327.6 mT ($g = 2.002$) mit wahrscheinlich ungenügend aufgelösten Hyperfeinaufspaltungen detektiert. Dieses Signal überlagerte mit einem weiteren, apparativ bedingten ESR-Signal. Letzteres wurde durch eine Verunreinigung im Quarzglas des für die Messung verwendeten Glasdewars verursacht. Die Aufspaltung des detektierten Signals bei $g = 2.002$ kann aber nicht allein mit dem Vorliegen dieser Verunreinigung erklärt werden, wie der Vergleich mit dem ESR-Spektrum eines leeren ESR-Rohres unter gleichen Messbedingungen zeigt (siehe **E** in Abbildung 4.62). Womöglich kam es im Zuge der Reaktion von **55** und einem Überschuss an NF_3 auch zur Bildung von Radikalen. NF_2 -Radikale sind jedoch nur bei höheren Temperaturen ($> 60^\circ\text{C}$) in hohen bzw. detektierbaren Konzentrationen nachweisbar.^[216] Bei niedrigeren Temperaturen rekombinieren sie unter Bildung von Tetrafluorhydrazin N_2F_4 . Weder die infrarot- noch die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Ergebnisse (siehe Abschnitt 4.1.4.2) lieferten jedoch Hinweise auf das Vorliegen von N_2F_4 .^[216] Durch Messung der Gesamtspindichte des ESR-Signals konnte in Relation zu einem Standard die Spinausbeute berechnet werden. Als Standard wurde eine 1.74 mM benzolische Lösung von **52**^{Mono} verwendet. Die spektrale Ausbeute des ESR-Signals der Reaktion von **55** mit NF_3 lag nach 5 Sekunden bei 17% (siehe Abschnitt 8.3.5 für die Berechnung).^{gg} Somit lag nur ein geringer Anteil aller Nickelmetallzentren in Form von Nickel(I)-Verbindungen mit einem Spin $S = \frac{1}{2}$ vor, und 83% als Verbindungen mit $S = 1$ oder $S = 0$. Aus der Farbe der vermessenen Lösung (hellbraun) konnte geschlussfolgert werden, dass das violette, diamagnetische Edukt **55** bereits zu diesem Zeitpunkt nahezu vollständig umgesetzt gewesen sein musste.

10 Minuten nach NF_3 -Zugabe zu **55** wurde im ESR-Spektrum (siehe **B** in Abbildung 4.62) ein intensives, axial aufgespaltenes ESR-Signal detektiert, dessen g -Komponenten durch spektrale Simulation zu $g_x = g_y = 2.101$ und $g_z = 2.096$ bestimmt wurden (siehe Abbildung 8.13 in Abschnitt 8.3.3). Vermutlich wurde das Signal von einem Nickel(I)-Komplex, bei dem das Nickelion in einer Y-förmigen Geometrie koordiniert ist, hervorgerufen, denn die g -Werte wiesen eine geringe Anisotropie auf (vergleiche auch das ESR-Spektrum von **56** in

^{gg} Näherungsweise wurde ein konstanter Wert für den Qualitätsfaktor des Messaufbaus (Q) angenommen. Der sich dadurch zusätzlich ergebende Fehler liegt bei ca. 10%.

Abbildung 4.8).^[118,124,127,133,134,165,167,168] Die Spinausbeute betrug 37% bezogen auf die Gesamtkonzentration an Nickelionen.^{gg} Dies deutet wiederum darauf hin, dass die Hauptprodukte zu diesem Zeitpunkt Nickelverbindungen mit einem Gesamtspin von $S = 1$ oder $S = 0$ sind (vergleiche auch das ^1H -NMR-Spektrum nach 10 Minuten in Abbildung 4.57 auf Seite 100). 4 Stunden nach NF_3 -Zugabe wurde ein axial aufgespaltenes ESR-Signal detektiert, das jenem, das nach 10 Minuten detektiert worden war, stark ähnelte (siehe **C** in Abbildung 4.62). Die g -Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt und weisen eine geringe Anisotropie auf ($g_x = g_y = 2.098$, $g_z = 2.096$), wobei sich die jeweiligen Linienbreiten von g_x bzw. g_y und g_z deutlich unterschieden. Die Spinausbeute betrug 29% und lag im Vergleich zum ESR-Spektrum nach 10 Minuten innerhalb des Messfehlerbereiches.^{gg} Nach Lagerung für einen Tag bei Raumtemperatur wurde im ESR-Spektrum kein Signal mehr detektiert (siehe **D** in Abbildung 4.62). Das der radikalischen Verunreinigung zugeordnete ESR-Signal wurde hier nicht vollständig aufgelöst (vergleiche mit **E** in Abbildung 4.62, **D** wurde mit einer Sensitivität von 20 mV anstelle von 1 mV gemessen).

Die geringe Spinausbeute zu Beginn der Reaktion steht im Einklang mit dem Reaktionsverlauf, der aus den Ergebnissen der infrarotspektroskopischen Untersuchungen abgeleitet wurde: Im ersten Schritt der Reaktion von **55** mit NF_3 sollte demnach der Addukt-Nickelkomplex $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni})_2(\mu\text{-NF}_3)]$ (**89**) entstehen (siehe Abbildung 4.60), und aus **89** würde sich nach Eliminierung von Kaliumfluorid **91** bilden (siehe Abbildung 4.61). Sowohl **89** als auch **91** sollten ESR-inaktiv sein, da es sich um dinukleare Nickelkomplexe handelt, deren Metallzentren dementsprechend ferro- oder antiferromagnetisch gekoppelt sein sollten. Allerdings zeigen die Spinausbeuten, die 10 Minuten bzw. vier Stunden nach NF_3 -Zugabe ermittelt wurden, dass die tatsächliche Reaktionsfolge komplexer sein muss als der in Abbildung 4.61 dargestellte Mechanismus. In diesem wird die Bildung von Nickel(I)-Verbindungen, die keiner ferro- oder antiferromagnetischen Kopplung unterliegen, nicht berücksichtigt. Die ESR-Analyse zeigte aber, dass nach 10 Minuten bzw. 4 Stunden solche Verbindungen vorlagen.

Die Untersuchung des Mechanismus der Reaktion von **52**^{Mono} und NF_3 erschien ebenfalls bedeutsam: Sollten bei der Reaktion von **52**^{Mono} mit NF_3 die gleichen Produkte und Intermediate ESR-spektroskopisch nachweisbar sein, könnte dies auch Rückschlüsse auf die Aktivierung von NF_3 an **55** zulassen. Im nachfolgenden Abschnitt wird zunächst die Änderung der ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren einer Lösung von **52** in Kontakt mit NF_3 thematisiert.

4.1.4.5 ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Analyse des Mechanismus der Reaktion von **52** mit NF_3

Die ^1H -, ^{19}F -NMR- und IR-Spektren des Rohproduktes der Reaktion von **52** mit einem Überschuss NF_3 unterschieden sich nur unwesentlich von jenem Rohprodukt, das nach der Reaktion von **55** mit NF_3 erhalten worden war (siehe Abschnitt 4.1.4.1). Hingegen zeigten sich deutliche Unterschiede bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse des Verlaufs dieser Reaktionen (siehe Abbildung 4.63, vergleiche mit Abschnitt 4.1.4.2).

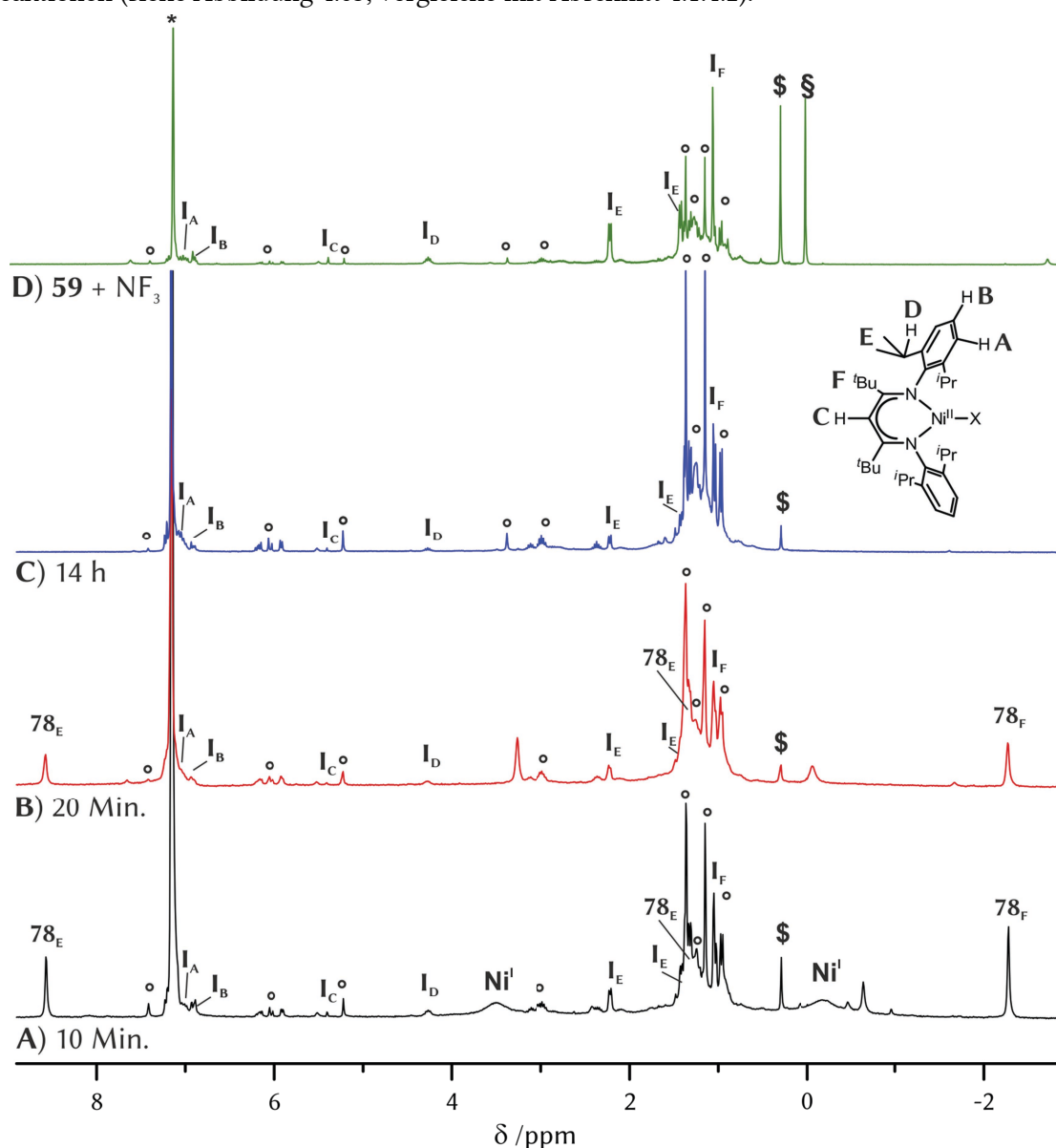


Abbildung 4.63 ^1H -NMR-spektroskopische Analyse (300.1 MHz) einer Lösung von **52** in Benzol-d_6 , zu der 4 Äquivalente NF_3 gegeben wurden. Die mit A-E gekennzeichneten Signale stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden her. Mit * ist die Resonanz des Lösemittels C_6D_6 , mit § jene des Standards TMS, und mit § jene einer Schliff Fettverunreinigung gekennzeichnet; mit ° sind nicht zugeordnete Resonanzen, die auch bei der Reaktion von **55** mit NF_3 detektiert wurden, markiert. A) 10 Minuten nach NF_3 -Zugabe wurden breite Signale, die möglicherweise Nickel(I)-Verbindungen zugeordnet werden können, beobachtet (Ni^{I}). Gleichzeitig wurden die Resonanzen von **76** und vom diamagnetischen Komplex **I**, der bereits bei der NF_3 -Aktivierung durch **55** beobachtet wurde, detektiert. B) Nach 20 Minuten waren die Konzentrationen mutmaßlicher Nickel(I)-Komplexe sowie jene von **76** geringer. C) Die Resonanzen von **76** waren nach 14 Stunden nicht mehr nachweisbar. D) Spektrum nach Ende der Reaktion von **55** mit NF_3 . Dieses ähnelte C stark.

Zehn Minuten nach NF_3 -Zugabe zu einer C_6D_6 -Lösung von **52** wurden Signalsätze für mehrere β -Diketiminato-Nickelkomplexe detektiert (**A** in Abbildung 4.63): (1) Es waren breite Resonanzen vorhanden, die möglicherweise Nickel(I)-Verbindungen zugeordnet werden könnten. (2) Gleichzeitig konnten die Resonanzen von **76** und jene eines diamagnetischen Komplexes **I**, dessen Auftreten auch bereits bei der NF_3 -Aktivierung durch **55** beobachtet worden war, detektiert werden. (3) Daneben wurden die mit \circ gekennzeichneten Resonanzen beobachtet. Diese wurden ebenfalls bereits bei der Reaktion von **55** mit NF_3 detektiert. Sie könnten zu Nickelkomplexen gehören, deren β -Diketiminatoligand funktionalisiert worden sein könnte (siehe Abschnitt 4.1.4.2). Einen Hinweis auf eine solche Funktionalisierung ergaben die Ergebnisse der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Analyse: Das ^{19}F -NMR-Spektrum nach der Reaktion von **52** mit NF_3 wies ein Signal bei -81 ppm auf, und war identisch mit jenem nach der Reaktion von **55** mit NF_3 (siehe Abbildung 4.58 in Abschnitt 4.1.4.2 und Abbildung 8.3 in Abschnitt 8.2.3). (4) Neben den Resonanzen vom paramagnetischen Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** wurden Resonanzen beobachtet, die auf das Vorliegen eines weiteren paramagnetischen Nickel(II)-Komplex hindeuteten. Die Intensität dieser Resonanzen war im Vergleich mit den Signalen von **76** allerdings gering. Das vollständige ^1H -NMR-Spektrum ist in Abschnitt 8.2.2 in Abbildung 8.2 gezeigt.

20 Minuten nach NF_3 -Zugabe zu einer C_6D_6 -Lösung von **52** waren die breiten Signale, die eventuell von Nickel(I)-Komplexen herrühren, nicht mehr nachweisbar. Die Intensität der **76** zugeordneten Signale hatte sich verringert. 14 Stunden nach NF_3 -Zugabe waren die Resonanzen von **76** nicht mehr zu beobachten. Das ^1H -NMR-Spektrum ähnelte jenem nach Ende der Reaktion von **55** mit NF_3 , wenngleich das Verhältnis zwischen den Signalen von **I** und jenen, die mit \circ gekennzeichnet sind, kleiner war.

Mit dem Befund, dass in Lösungen von **52** der mononukleare Komplex **52^{Mono}** vorliegt (siehe Abschnitt 4.1.1.2),^[133,134,168] und unter der Annahme, dass NF_3 zunächst an das Nickelion von **52^{Mono}** unter Bildung des Addukt-Nickel(I)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NF}_3)]$ (**90**), bindet, ist das in Abbildung 4.64 dargestellte Reaktionsschema für den ersten Schritt der Reaktion plausibel. Eine Einelektronenübertragung auf den NF_3 -Liganden würde dann zum Fluorido-Komplex **76** sowie zu einem NF_2 -Radikal $[\text{NF}_2]^\cdot$ führen.

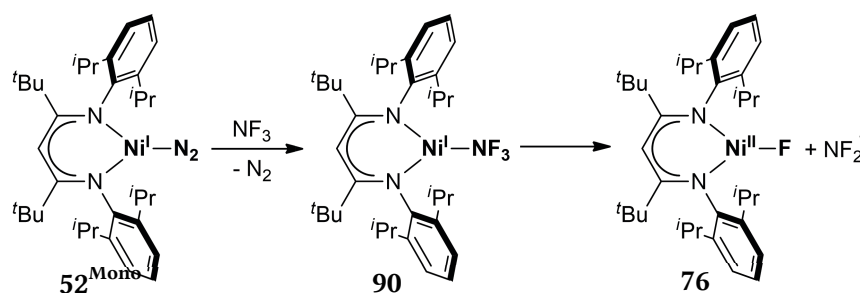


Abbildung 4.64 Vermuteter erster Schritt der Reaktion von **52^{Mono}** mit NF_3 unter Bildung von **76** und einem NF_2 -Radikal.

Die ^{19}F -NMR-spektroskopische Analyse ergab jedoch keine Hinweise auf die Entstehung von NF_2 -Radikalen oder Tetrafluorhydrazin.^{hh} Dies könnte darauf schließen lassen, dass NF_2 -Radikale entweder nicht freigesetzt worden waren, oder ihre Reaktion mit dem im Überschuss vorhandenen Nickelkomplex 52^{Mono} schneller erfolgt war, als die Reaktion von 52^{Mono} mit NF_3 (siehe Abbildung 4.65).

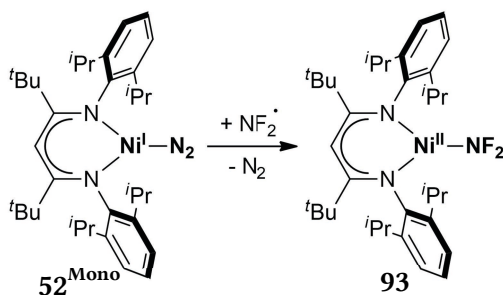


Abbildung 4.65 Vermutete Reaktion von NF_2 -Radikalen mit 52^{Mono} unter Bildung des Nickel(II)-Komplexes **93**.

Das Produkt der Reaktion von NF_2 -Radikalen mit 52^{Mono} wäre vermutlich ein Komplex mit der Konstitution $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NF}_2)]$, **93**. In der Literatur gibt es jedoch bisher keine Berichte über die Isolierung von Difluoramido-Komplexen. Im Zuge quantenchemischer Rechnungen wurden sie hinsichtlich ihrer Instabilität diskutiert.^[66,217] Dementsprechend stellt ein Komplex mit der Konstitution von **93** vermutlich nicht das finale Produkt der Reaktion von 52^{Mono} und NF_3 dar. Ausgehend von **93** ist eine plausible Möglichkeit die Reaktion mit in Lösung im Überschuss vorhandenem 52^{Mono} . Es könnte also in der Folge zur Bildung des bereits bei der Reaktion von **55** mit NF_3 postulierten Intermediates **92** kommen, das zweifellos äußerst reaktiv wäre.

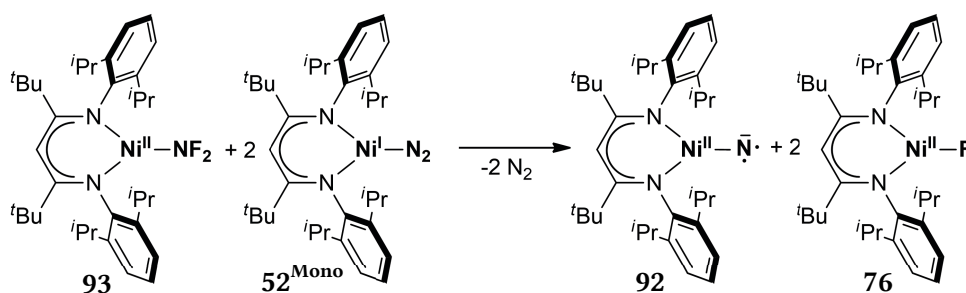


Abbildung 4.66 Hypothetische Reaktion von **93** mit 52^{Mono} . Nach zweifacher reduktiver Defluorierung entstehen **76** und der Nickelkomplex **92**, der aufgrund des Nitrencharakters des Stickstoffatoms Folgeaktionen eingehen sollte.

Um den postulierten Reaktionsverlauf zu prüfen, wurde die alternative Erzeugung von **92** anvisiert. Strategien zur Erzeugung von Imidyl-Komplexen wurden von STRÄHLE in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[218] Beispielsweise lassen sich ausgehend von Azido-Metall-Komplexen nach Distickstoffabspaltung Nitrido-Metallkomplexe generieren.^[218] Entsprechend wurde die Synthese des Azido-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{N}_3)]$, **94**, als Synthesziel gefasst, um diesen als Ausgangsverbindung für die Erzeugung von **92** zu verwenden.

^{hh} Das ^{19}F -NMR-Spektrum ist Abbildung 8.3 in Abschnitt 8.2.3 dargestellt.

C. KÖTHE hat im Rahmen ihrer Dissertation die Möglichkeit der Erzeugung von β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen mit Azido-Liganden erforscht.^[166] Während die Reaktionen des Bromido-Komplexes $[\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**42**) mit Natriumazid sowie jene des Hydroxido-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-OH})_2]$ **25** mit Trimethylsilylazid zum gewünschten Azido-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{Me}_2}\text{Ni})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3\text{-N}_3)_2]$, **95**, führten (siehe Abbildung 4.67), gelang eine Synthese des Azido-Nickel(II)-Komplexes mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden ausgehend von **20** nicht.^[166]

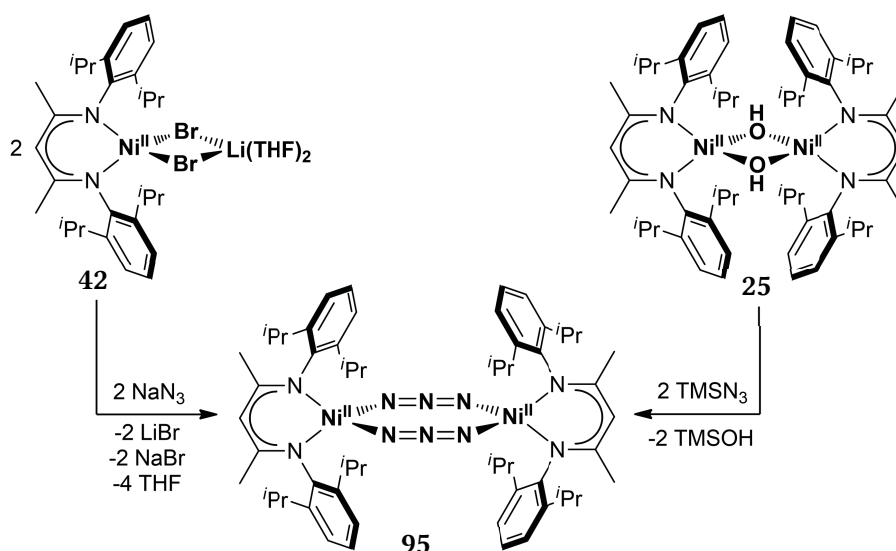


Abbildung 4.67 Wege zur Erzeugung eines homodinuklearen Azido-Komplexes mit $[\text{L}^{\text{Me}_2}]$ -Liganden (**95**).

Ein zu **25** isostruktureller Hydroxido-Nickel(II)-Komplex mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden ist nicht analysenrein zugänglich,ⁱⁱ so dass diese Route zu **94** ausschied. Die Umsetzung des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** mit TMSN_3 lieferte jedoch den anvisierten Komplex **94** nach Aufarbeitung als türkises Pulver in einer Ausbeute von 37% (siehe Abbildung 4.68).

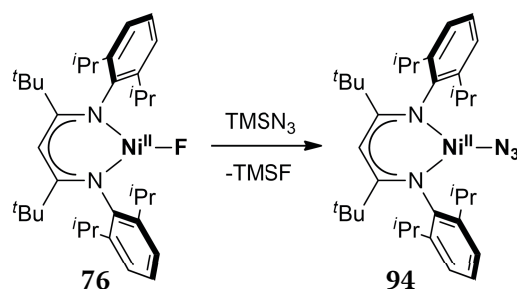


Abbildung 4.68 Synthese des Azido-Nickel(II)-Komplexes **94** ausgehend von **76** und TMSN_3 .

Bei **94** handelt es sich um eine in benzolischer Lösung paramagnetische Verbindung. Das ^1H -NMR-Spektrum wies Resonanzen zwischen 11.6 und -21.7 ppm auf (siehe Abbildung 4.69).

ⁱⁱ Bei der Reaktion von Tetrabutylammoniumhydroxid mit **20** bildet sich primär der trinukleare Hydroxido-Nickel(II)-Komplex **74**.^[167]

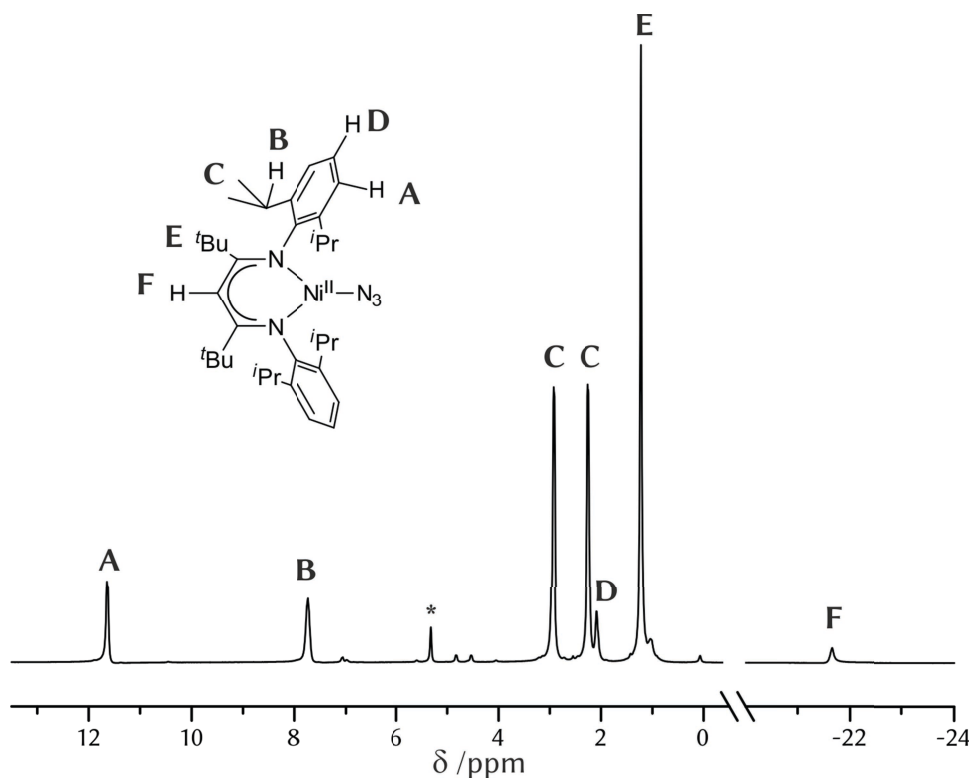


Abbildung 4.69 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **94** gelöst in DCM-d_2 . Die mit A-F gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden von **94** her. Das Restprotonensignal des Lösemittels DCM-d_2 ist mit * gekennzeichnet.

Die Zuordnung der Resonanzen von **94** wurde durch ein ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum bestätigt (siehe Abbildung 8.4 in Abschnitt 8.2.4). Ob **94** in Lösung als Dimer oder Monomer vorlag, wurde NMR-spektroskopisch nicht abschließend geklärt. Der in Lösung festgestellte Paramagnetismus von **94** wies auf eine tetraedrische oder trigonal-planare Koordinationsumgebung am Nickelion hin. Eine tetraedrische Geometrie am Nickelatom käme durch Dimerisierung zustande: Auch im Azido-Nickel(II)-Komplex **95** weisen die Nickelatome eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.^[166] Allerdings existieren bisher keinerlei Beispiele für homodinukleare $[\text{L}^{\text{tBu}}]\text{-Nickel(II)-Komplexe}$, in denen die Nickelionen jeweils an zwei monoanionische Liganden koordinieren.^{jj} Nur in Kombination mit verbrückenden dianionischen Liganden gelang mit $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}]\text{-Komplexfragmenten}$ die Synthese von homodinuklearen Komplexen, wie z. B. den Oxalato- bzw. den Sulfido-Komplex **60** bzw. **75** (siehe Abschnitt 2.2.2.3 bzw. 4.1.2.2). Das Infrarotspektrum von **94** wies neben den für β -Diketiminatoliganden charakteristischen Banden eine intensive Absorptionsbande bei 2094 cm^{-1} auf, die mit einer weniger intensiven Bande bei 2137 cm^{-1} ($I_1/I_2 = 0.2$) überlagerte (ν_{asym}). Des Weiteren wurde eine zusätzliche, aber schwache Bande bei 1283 cm^{-1} beobachtet, die möglicherweise der symmetrischen Streckschwingung des Azidoliganden zugeordnet werden könnte (ν_{sym}). Zusätzlich wurde eine Bande bei 444 cm^{-1} beobachtet, die einer Deformationsschwingung (ν_{bend})

^{jj} Der Hydroxido-Komplex **74** und sein Amido-Analogon weisen verbrückende $[\text{Ni}(\text{A})_4]^{2-}$ -Einheiten ($\text{A} = \text{OH}^-, \text{NH}_2^-$) auf. Beide Komplexe sind diamagnetisch^[166]

zugeordnet werden könnte. Im IR-Spektrum von **95** wurde eine Bande bei 2096 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung des Azidoliganden zugeordnet.^[166]

Nach der erfolgreichen Synthese von **94** wurde dessen Zersetzungsverhalten unter Wärmeeinwirkung untersucht. Dafür wurde eine Suspension von **94** in Benzol- d_6 entgast und in einem NMR-Rohr mit Young-Verschluss für zwei Tage auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurde ein ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen. Im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanzen von **94** in geringer Intensität detektiert werden. Zusätzlich hatte sich offensichtlich eine zweite Verbindung gebildet, die einen vollständigen Signalsatz für die Protonen eines diamagnetischen β -Diketiminato-Nickelkomplexes aufwies (siehe Signalsatz **I** in Spektrum 1 in Abbildung 4.70).

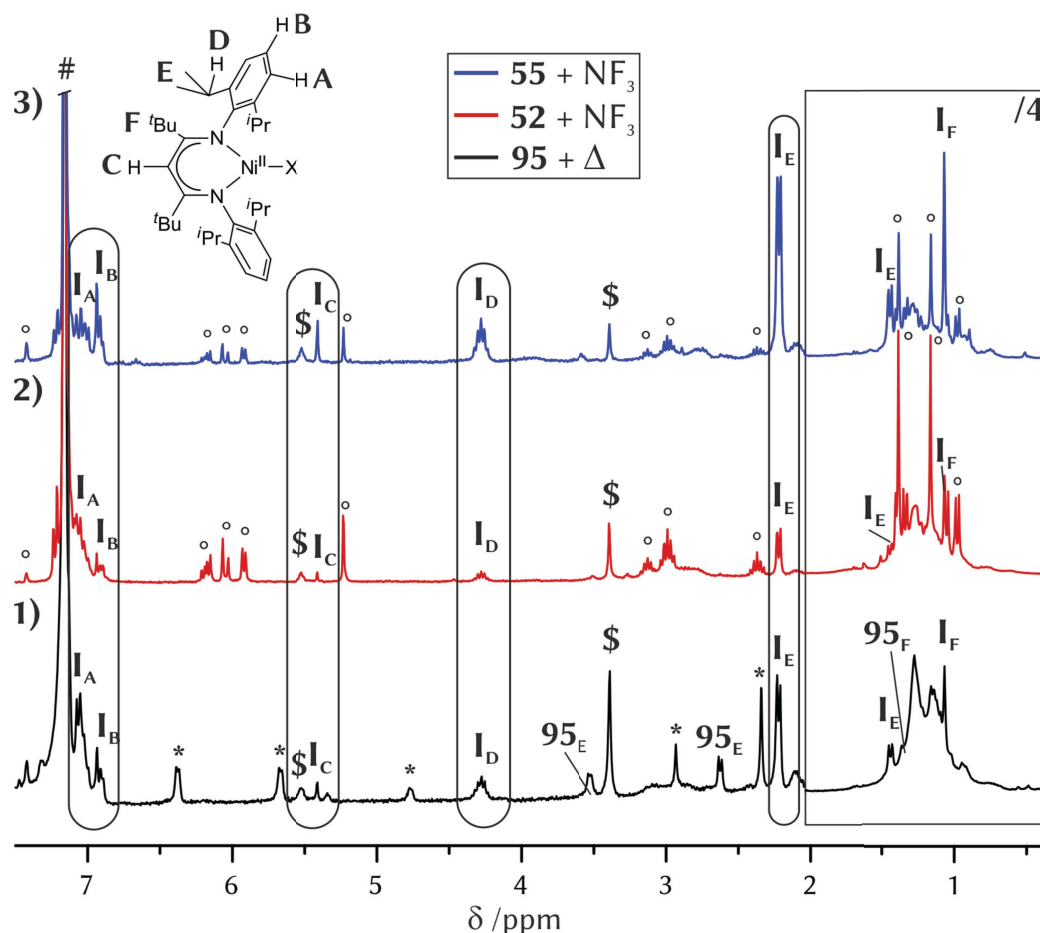


Abbildung 4.70 Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums einer C_6D_6 -Lösung des Rohproduktes des thermischen Zersetzungsproduktes von **94** (1, schwarz, 300.1 MHz) mit den ^1H -NMR-Spektren, die nach Ende der Reaktion von NF_3 mit **52** (2, rot, 300.1 MHz, C_6D_6) bzw. **55** (3, blau, 300.1 MHz, C_6D_6) erhalten worden waren. Mit **I** sind die Resonanzen eines diamagnetischen Nickel(II)-Komplexes, der in allen Spektren auftritt, gekennzeichnet. Die mit **A-F** markierten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den entsprechenden Protonen des β -Diketiminatoliganden her. Mit # ist das Lösemittelrestsignal gekennzeichnet; mit \$ sind in allen drei Spektren auftretende, aber nicht **I** zugeordnete Resonanzen, mit ° Resonanzen, die nur in den Spektren 2 und 3 auftreten, und mit * die Signale von synthesebedingten Verunreinigungen durch **18** und **20** verursacht werden, gekennzeichnet. Der Bereich von 1.3 bis 2 ppm (im Kasten) ist zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit um den Faktor vier verkleinert.

Die chemischen Verschiebungen dieser Resonanzen waren identisch mit jenen chemischen Verschiebungen eines nicht zugeordneten Nickelkomplexes, der sowohl bei der Reaktion von NF_3 mit **52** (I in Spektrum 2 in Abbildung 4.70) als auch bei der Reaktion von NF_3 mit **55** (I in Spektrum 3 in Abbildung 4.70) als eines der Hauptprodukte identifiziert worden war. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass bei allen drei Reaktionen die Bildung eines Imidyl-Nickelkomplexes **92** erfolgte, der sich wiederum im Zuge von Folgereaktionen stabilisiert haben sollte. Denkbar hierbei ist beispielsweise eine C–H- bzw. C–D-Aktivierung des Lösemittels. Die strukturelle Charakterisierung des Endproduktes, das sich über die drei unterschiedlichen Reaktionssequenzen bildet, bleibt eine spannende Herausforderung für zukünftige Arbeiten.

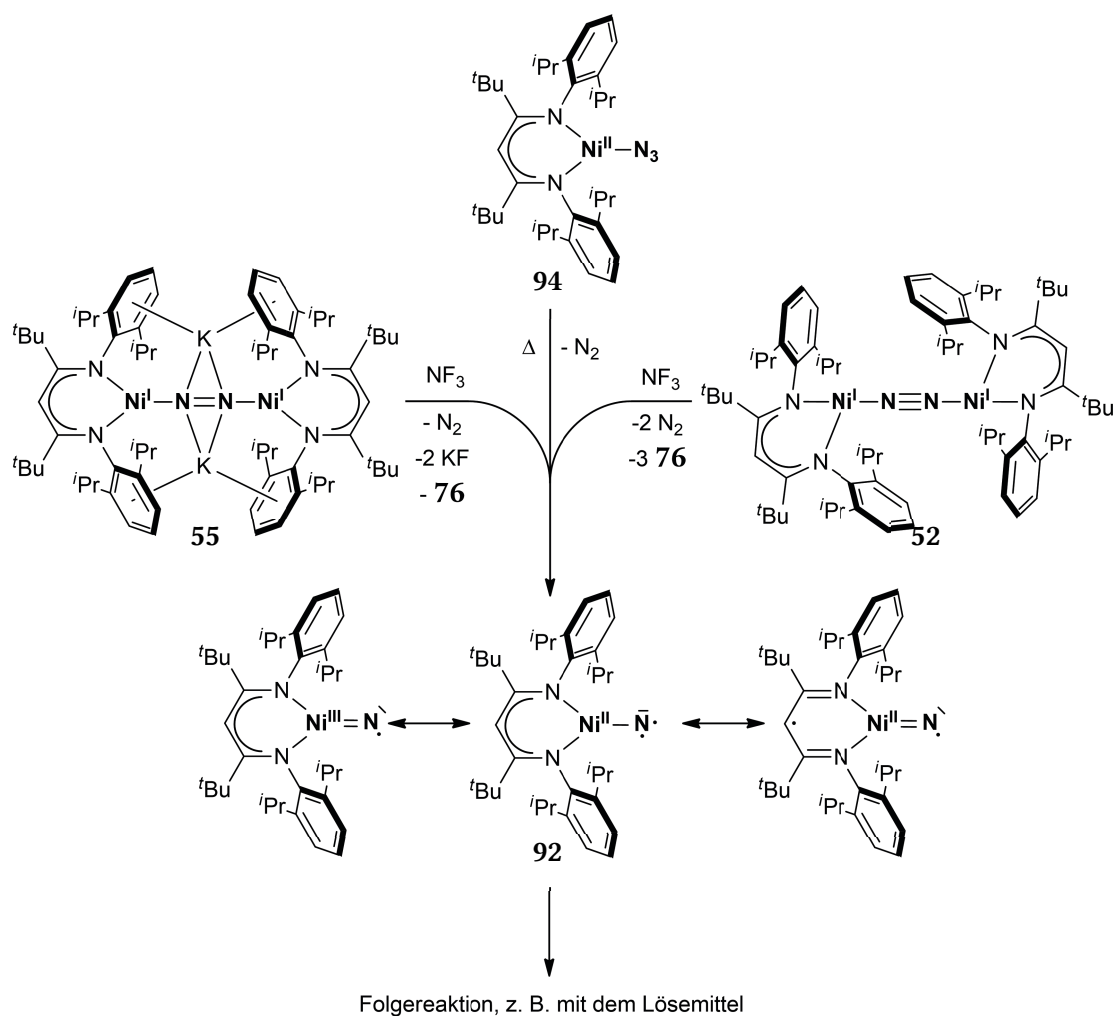


Abbildung 4.71 Postulierte Erzeugung von **92** bei der Reaktion von **52** und **55** mit NF_3 sowie bei der thermischen Zersetzung von **94**. **92** sollte aufgrund seiner Elektronenverteilung instabil sein. Ein Beispiel für eine mögliche Folgereaktion wäre die Aktivierung einer C–D-Bindung des Lösemittels C_6D_6 .

4.1.4.6 Reaktion des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** mit NF_3

Der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** ist im Zuge der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse als eines der gebildeten Intermediate der Reaktion von **52** und NF_3 nachgewiesen worden. Die Intensität des Resonanzen von **76** hatte sich jedoch bereits wenige Minuten nach der NF_3 -Zugabe wieder verringert, bis **76** schließlich nicht mehr nachweisbar gewesen war (Vergleiche das Spektrum **B** 20 Minuten mit dem Spektrum **A** 10 Minuten nach NF_3 -Zugabe in Abbildung 4.64). Vermutlich ist **76** unmittelbar nach seiner Bildung eine Folgereaktion eingegangen. Als Reaktionspartner kamen Nickel(I)-Verbindungen nicht in Betracht: **76** war im Zuge der Aktivierung von SF_6 durch **52** und **55** nachgewiesen und isoliert worden, obwohl auch dabei Nickel(I)-Verbindungen in Lösung vorlagen. Eine Reagens, die bei der NF_3 -Aktivierung durch **52** und **55** im Überschuss vorhanden war, war NF_3 selbst. Eine mögliche Reaktion von **76** mit NF_3 konnte nicht ausgeschlossen werden. Daher wurde eine grünblaue DCM-Lösung von **76** in Gegenwart von NF_3 eine Woche lang gerührt. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, was zu einem brauner Feststoff führte. Bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse einer hellbraunen Lösung des in Dichlormethan- d_2 vollständig löslichen Rohproduktes wurden äußerst breite, wenig aufgelöste Signale im Bereich von 8 bis -1 ppm beobachtet (siehe Abbildung 4.72).

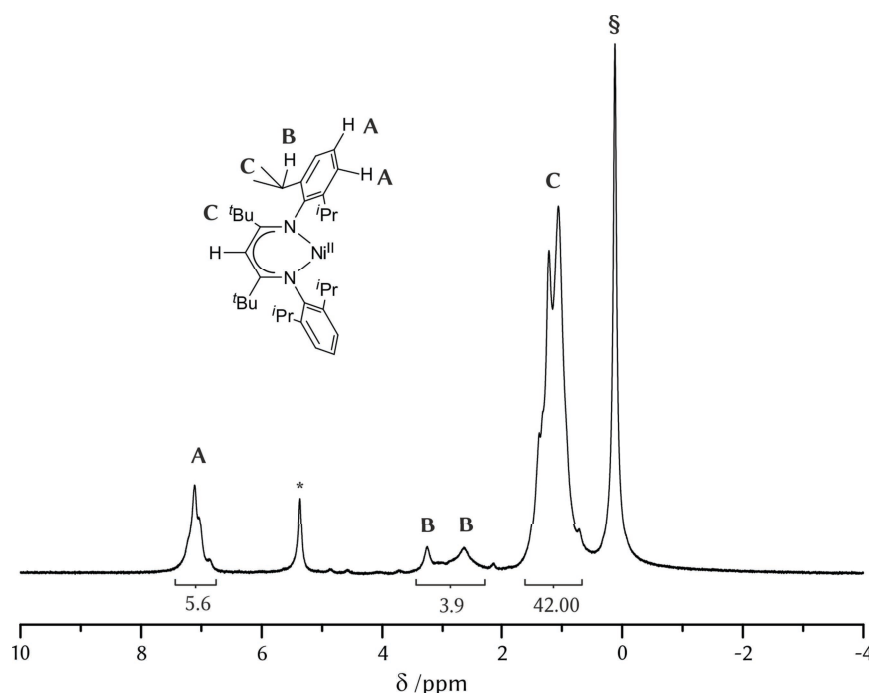


Abbildung 4.72 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) des Feststoffes nach der Reaktion des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** und NF_3 in $\text{DCM-d}_2/\text{TMS}$. Nach einer Woche war die Signatur von **76** nicht mehr nachweisbar und breiten Resonanzen gewichen. Deren chemische Verschiebungen ähnelten jenen, die für diamagnetische β -Diketiminatoe charakteristisch sind. Für die Resonanz **B** wurde allerdings eine Aufspaltung detektiert. Dies könnte auf die Bildung einer asymmetrischen Verbindung oder eines Nickelkomplexes mit funktionalisierten β -Diketiminatoliganden hinweisen. Mit * ist das Protonenrestsignal von Dichlormethan- d_2 und mit § das Signal des internen Standards TMS gekennzeichnet. Die mit A-C gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den entsprechend bezeichneten Protonen des β -Diketiminats her. Zwischen den einzelnen Aryl- und Methylprotonen konnte durch die extreme Linienverbreiterung nicht differenziert werden.

Die Integrale der detektierten Resonanzen standen in einem für β -Diketiminato-Nickelkomplexe charakteristischen Verhältnis zueinander. Die chemische Verschiebungen dieser Resonanzen ähnelten Signalen diamagnetischer β -Diketiminate.^[166–168] Eindeutige Aussagen zur Identität der gebildeten Verbindung(en) ließen sich aufgrund der Signalbreiten der Resonanzen nicht treffen. Als Ursache für die Signalbreite konnten moleküldynamische Prozesse, enthaltener Feststoff oder mangelnde Qualität des NMR-Lösemittels ausgeschlossen werden. Als Ursache kamen daher lediglich bei der Reaktion von **76** und NF_3 gebildete Nickel(III)- oder β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplexe in Betracht.^{kk, [167]}

Im ^{19}F -NMR-Spektrum des Rohproduktes wurden drei Resonanzen mit chemischen Verschiebungen von –34 (**A**), –81 (**B**) und –84 ppm (**C**) detektiert (siehe Abbildung 4.73).

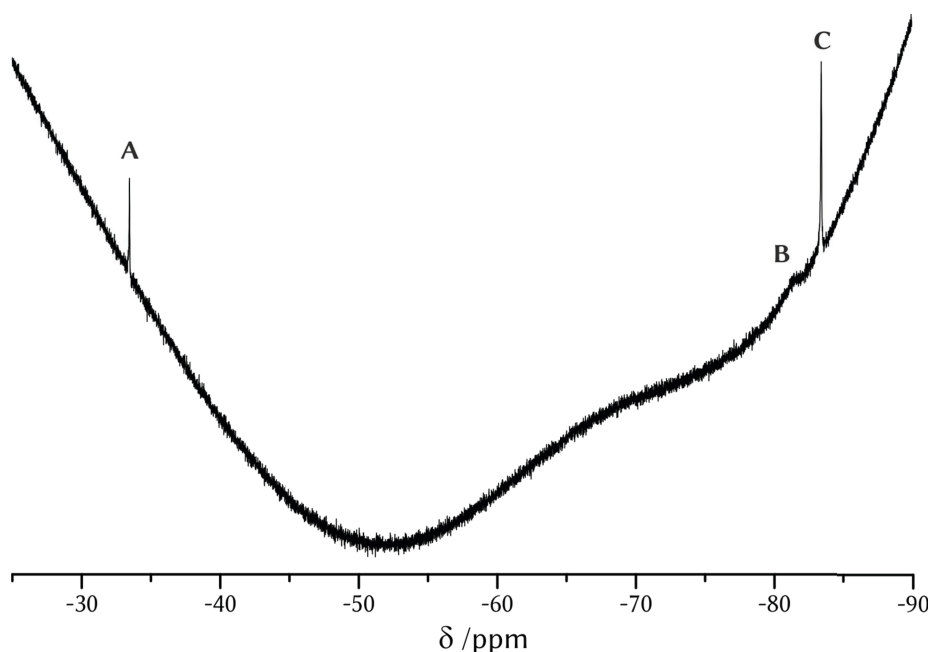


Abbildung 4.73 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) einer CD_2Cl_2 -Lösung des nach der Reaktion von **76** mit NF_3 erhaltenen Rohproduktes. Es wurden drei Resonanzen mit einer chemischen Verschiebung von –34 (**A**), –81 (**B**) und –84 ppm (**C**) detektiert.

^{kk} Die Protonensignale von paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden sind in ^1H -NMR-spektroskopischen Experimenten scharf, weil die Relaxationszeiten der Protonen ungewöhnlich lang sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Details über die Ursache dieser langen Relaxationszeiten). Die Signale von $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(I)-Komplexen sind dagegen sehr breit^[167] und nicht auswertbar, vermutlich weil die Relaxationszeiten der Protonen des $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden von Nickel(I)-Komplexen wesentlich kürzer sind. Werden $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(II)-Komplexe oxidiert, ist die Bildung von $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen sowohl mit $S = \frac{3}{2}$ als auch mit $S = \frac{1}{2}$ möglich (siehe Abschnitt 2.1.2 zu Details über die *Non-Innocence* von β -Diketiminatoliganden). Es ist anzunehmen, dass die Relaxationszeiten der Protonen von solchen $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Komplexen ähnlich kurz wie die Relaxationszeiten der Protonen von $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(I)-Komplexen sind. Entsprechend sollten oxidierte Nickelkomplexe keine auswertbaren Signale im NMR-Spektrum zeigen. Das Auftreten von breiten Signalen deutet also in diesem Kontext auf die Entstehung von oxidierten $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen hin. Ob die breiten Signale den Protonen von oxidierten $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen mit $S = \frac{3}{2}$ oder $S = \frac{1}{2}$ zugeordnet werden können oder die Protonensignale von diamagnetischen $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen durch den paramagnetischen Anteil der Probe verbreitert worden sind, wurde nicht geklärt.

Die Resonanz **B** wurde bereits bei der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Verfolgung der entsprechenden Reaktion von **52** bzw. **55** mit NF_3 beobachtet (siehe Abschnitt 4.1.4.2 und 4.1.4.5). Die Resonanzen **A** und **C** wurden bisher nicht detektiert. Dass diese durch flüchtige Stickstofffluoride verursacht wurden, konnte aufgrund der Aufarbeitung unter vermindertem Druck ausgeschlossen werden (siehe oben). Um den Reaktionsverlauf der Reaktion von **76** und NF_3 nachzuvollziehen, und die Bildung möglicher intermediärer Stickstofffluoride in Lösung detektieren zu können, wurde die Reaktion von **76** mit einem Überschuss an NF_3 in einem geschlossenen Young-NMR-Rohr wiederholt und der Reaktionsverlauf ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Der Vergleich des ^1H -NMR-Spektrums des Eduktes mit den ^1H -NMR-Spektren, die 10 Minuten bzw. eine Stunde nach NF_3 -Zugabe aufgenommen wurden, belegten klar die Abnahme der Konzentration von **76**: Direkt nach NF_3 -Zugabe war weniger als 5% von ursprünglich vorhandenen **76** umgesetzt, nach einer Stunde 35%.^{ll} Gleichzeitig war in beiden Spektren, also bereits unmittelbar nach NF_3 -Zugabe, eine Signalverbreiterung zu beobachten. Es konnten jedoch keine neuen Resonanzen identifiziert werden, die man einem Nickelkomplex, der aus **76** gebildet worden war, hätte zuordnen können. Dies könnte darauf hindeuten, dass bei der Reaktion von **76** mit NF_3 ein paramagnetischer β -Diketiminato-Nickel(III)-Komplex bzw. ein radikalischer β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplex entstanden war (siehe Abschnitt 2.1.2 zu Einzelheiten über die *Non-Innocence* von β -Diketiminato-Nickelkomplexen), der sich aufgrund seines Paramagnetismus seiner NMR-spektroskopischen Detektion entzog. Nach fünf Tagen waren die ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren den NMR-Spektren des isolierten Rohproduktes sehr ähnlich (vergleiche Abbildung 4.72 und Abbildung 4.73 mit Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 in den Abschnitten 8.2.4 und 8.2.6). Im ^{19}F -NMR-Spektrum, das fünf Tage nach NF_3 -Zugabe aufgenommen wurde, wurden die bereits im Rohprodukt-Spektrum beobachteten Resonanzen (**A-C** in Abbildung 4.73) ebenfalls detektiert, wenngleich Resonanz **B** stark verbreitert war. Zusätzlich wurden drei Resonanzen von NF_3 detektiert.^{mmm} Aus den NMR-spektroskopischen Befunden wurde eine Reaktionsgleichung abgeleitet (siehe Abbildung 4.74).

^{ll} Der Anteil von **76** wurde durch Integration der Resonanzen gegen einen Standard (TMS) bestimmt.

^{mmm} Wie bei SF_6 wurden bei den hier durchgeführten ^{19}F -NMR-spektroskopischen Messungen für NF_3 insgesamt drei Resonanzen beobachtet. NF_3 lag in insgesamt drei verschiedenen Phasen innerhalb des für die Messungen verwendeten, mit einem PFA-Inliner ausgestatteten NMR-Rohres, vor: So wurde (1) in Dichlormethan- d_2 gelöstes NF_3 , (2) NF_3 , das sich im Gasraum zwischen dem Inliner und der Glaswand befand, sowie (3) NF_3 , das vom PFA-Inliner aufgenommen wurde, detektiert. Dies wurde durch ein Blindexperiment, bei dem CD_2Cl_2 einer NF_3 -Atmosphäre ausgesetzt wurde und die verschiedenen Medien gegeneinander ausgetauscht wurden, bestätigt.

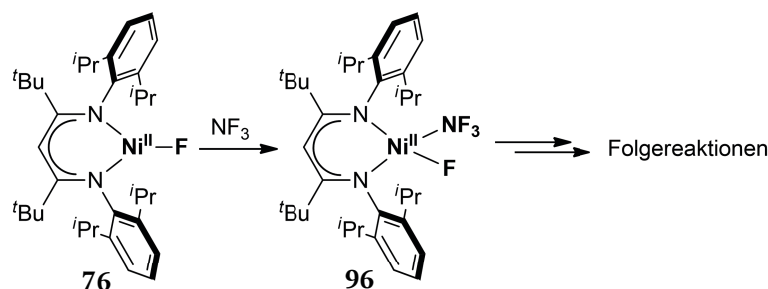


Abbildung 4.74 Postulierte Reaktion zwischen **76** und NF_3 . Vermutlich wird im ersten Schritt der Reaktion ein NF_3 -Addukt-Komplex gebildet, der Folgereaktionen eingeht.

Im ersten Schritt der Reaktion von **76** mit NF_3 kam es vermutlich zunächst zur Bildung eines kurzlebigen Addukt-Nickel(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}(\text{NF}_3)]$, **96**. Bei **96** kann es sich jedoch nicht um das finale Produkt handeln, da solch ein Nickel(II)-Komplex während der ^1H -NMR-spektroskopischen Analyse detektierbar gewesen wäre. Entsprechend ist anzunehmen, dass **96** Folgereaktionen einging, bei denen es zur Reduktion des NF_3 -Liganden und gleichzeitig zur Oxidation von **76** kam. Dass es bei der folgenden Reaktionssequenz zur Bildung von N_2F_2 oder N_2F_4 kam, kann auf Basis der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Daten ausgeschlossen werden.

Insgesamt belegen die Ergebnisse klar, dass **76** mit NF_3 reagiert, was durchaus überraschend war. Um zu prüfen, ob sich auch andere β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe reaktiv verhalten, wurde der Triflato-Nickel(II)-Komplex **88** mit NF_3 umgesetzt. Hierfür wurde eine DCM-d_2 -Lösung von **88** in Kontakt mit NF_3 gebracht. Nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur betrug die Intensität der Signale von **88** noch 94% der ursprünglichen Intensität (siehe Abbildung 4.75). Gleichzeitig war eine Verbreiterung der Resonanzen von **88** zu beobachten. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 20 Stunden lang bei 40°C gelagert und die Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert. Die Intensität der Signale von **88** betrug nun lediglich 57% der ursprünglichen Intensität. Gleichzeitig war eine sehr starke Signalverbreiterung zu beobachten. Es konnten keine Resonanzen identifiziert werden, die man einem aus **88** gebildeten Nickelkomplex hätte zuordnen können. Für die Intensitätsverringerung kam die Bildung von Feststoff nicht in Betracht, da es sich noch immer um eine Lösung handelte. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass NF_3 mit **88** unter Oxidation reagiert hatte.ⁿⁿ

ⁿⁿ Werden $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(II)-Komplexe oxidiert, ist die Bildung von $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen sowohl mit $S = \frac{3}{2}$ als auch mit $S = \frac{1}{2}$ möglich (siehe Abschnitt 2.1.2 zu Details über die *Non-Innocence* von β -Diketiminatoliganden). Es ist anzunehmen, dass die Relaxationszeiten der Protonen von solchen $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Komplexen ähnlich kurz wie die Relaxationszeiten der Protonen von $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickel(I)-Komplexen sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1). Entsprechend sollten oxidierte Nickelkomplexe keine auswertbaren Signale im NMR-Spektrum zeigen. Das Auftreten von breiten Signalen deutet also in diesem Kontext auf die Entstehung von oxidierten $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Nickelkomplexen hin.

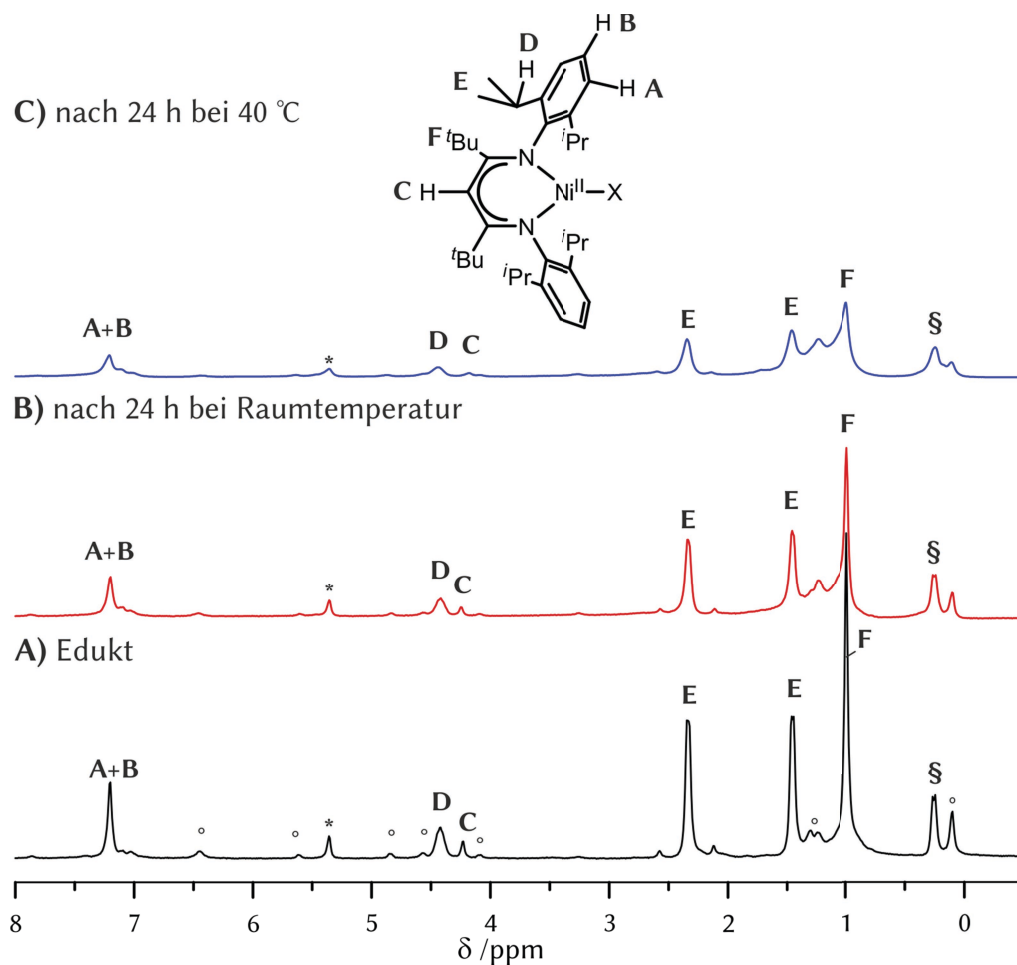


Abbildung 4.75 ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz) einer DCM-d_2 -Lösung von **88** in Kontakt mit einer NF_3 -Atmosphäre. **A)** Das ^1H -NMR-Spektrum des Eduktes **88**. **B)** Nach einem Tag Lagerung bei Raumtemperatur betrug die Intensität der Signale von **88** noch 94% der ursprünglichen Intensität. **C)** Nach einem Tag bei 40°C betrug die Intensität der Signale von **88** lediglich 57% der ursprünglichen Intensität. Spektrum **C** wurde zugunsten einer besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 2 vergrößert. Mit * ist das Restprotonensignal des Lösemittels, mit § die Resonanz des Standards Fluorotrimethylsilan gekennzeichnet. Mit ° sind die Resonanzen von Schliff fett und synthesebedingten Verunreinigungen des Chlorido- und des Bromido-Nickel(II)-Komplexes **18** bzw. **20** gekennzeichnet (Anteil < 5%). Die mit A-F gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den entsprechenden Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden her.

Nach 20-stündiger Lagerung wurde ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung aufgenommen (siehe Abbildung 4.76). Neben intensiven Resonanzen, die Fluorotrimethylsilan und dem Triflation zuzuordnen waren, konnte eine breite Resonanz bei -81 ppm beobachtet werden (vergleiche Abbildung 4.58, Abbildung 4.73 und Abbildung 8.6 in Abschnitt 8.2.6).

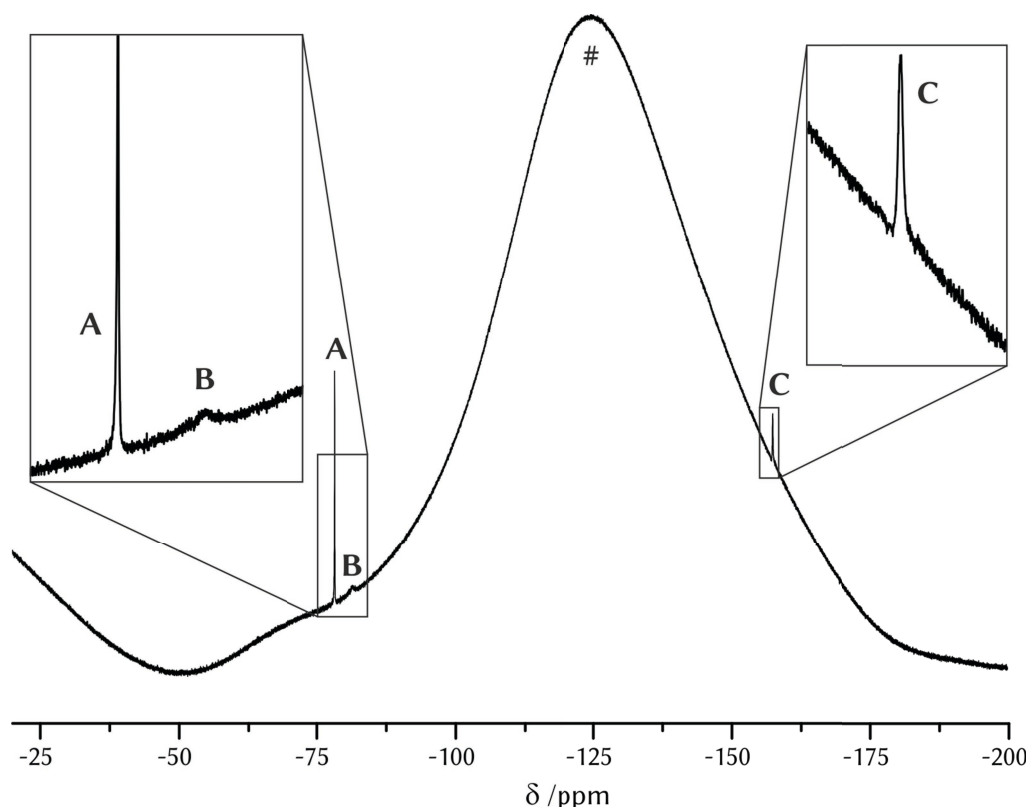


Abbildung 4.76 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz, DCM-d_2) nach der Reaktion von **88** mit NF_3 . Mit **A** ist die Resonanz des Triflations, mit **C** jene des internen Standards Fluortrimethylsilan und mit # die breite Resonanz des aus PFA bestehenden Inliners gekennzeichnet.

Die Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -81 ppm war zuvor bereits sowohl bei der Reaktion der Reduktionsmittel **52** und **55** als auch bei der Reaktion der Nickel(II)-Verbindungen **76** und **88** mit NF_3 beobachtet worden. Dies war ein Indiz dafür, dass diese Resonanz mit der Bildung eines oxidierten Nickelkomplexes aus der Reaktion eines Nickel(II)-Komplexes und NF_3 verknüpft war (Bei der Reaktion von **52** bzw. **55** entstand vermutlich jeweils **76**, der vermutlich mit NF_3 reagierte. In Abwesenheit von NF_3 ergaben sich keine NMR-spektroskopischen Änderungen beim Lagern von **88** bei Raumtemperatur oder 40°C .

Die in diesem Abschnitt diskutierten Ergebnisse belegen, dass β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe mit NF_3 reagieren können. Wahrscheinlich erfolgt hierbei eine Funktionalisierung des β -Diketiminatoliganden. Bei den Reaktionen von **52**, **55**, **76** und **88** trat im ^{19}F -NMR-Spektrum eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -81 ppm auf. Diese könnte vom Einbau eines Fluoratoms in den β -Diketiminatoliganden herrühren. Die Isolierung und Identifizierung des finalen Produktes der NF_3 -Umsetzungen bleibt jedoch eine interessante Herausforderung für zukünftige Arbeiten.

4.1.4.7 Aktivierung von *N,N*-Difluortriphenylmethylamin als Modellsystem für die NF_3 -Aktivierung durch 52 und 55

76 wurde im Zuge der reduktiven Defluorierung von NF_3 durch 52 zunächst gebildet und dann wieder durch eine Reaktion mit NF_3 abgebaut (siehe Abschnitt 4.1.4.5 und 4.1.4.6). Um dieses Ergebnis zu prüfen, wurde *N,N*-Difluortriphenylmethylamin (TrtNF_2 , Trt = Trityl = Tritphenylmethyl) als leicht handhabbares NF_3 -Derivat hinsichtlich seiner Reaktion mit 55 untersucht. Dabei wurde erwartet, dass 76 nach seiner potentiellen Bildung nicht weiterreagieren würde, da TrtNF_2 einen sperrigen Tritylsubstituenten enthält, der die Koordination an das Nickelion von 76 erschweren sollte.

55 wurde in Benzol-d_6 gelöst und ein Äquivalent TrtNF_2 zugegeben. Die tiefviolette Lösung verfärbte sich sofort rotbraun. Die ^1H -NMR-Spektren der Edukte sind im Vergleich mit denen der Rohprodukte nach 30 Minuten und 48 Stunden in Abbildung 4.77 dargestellt.

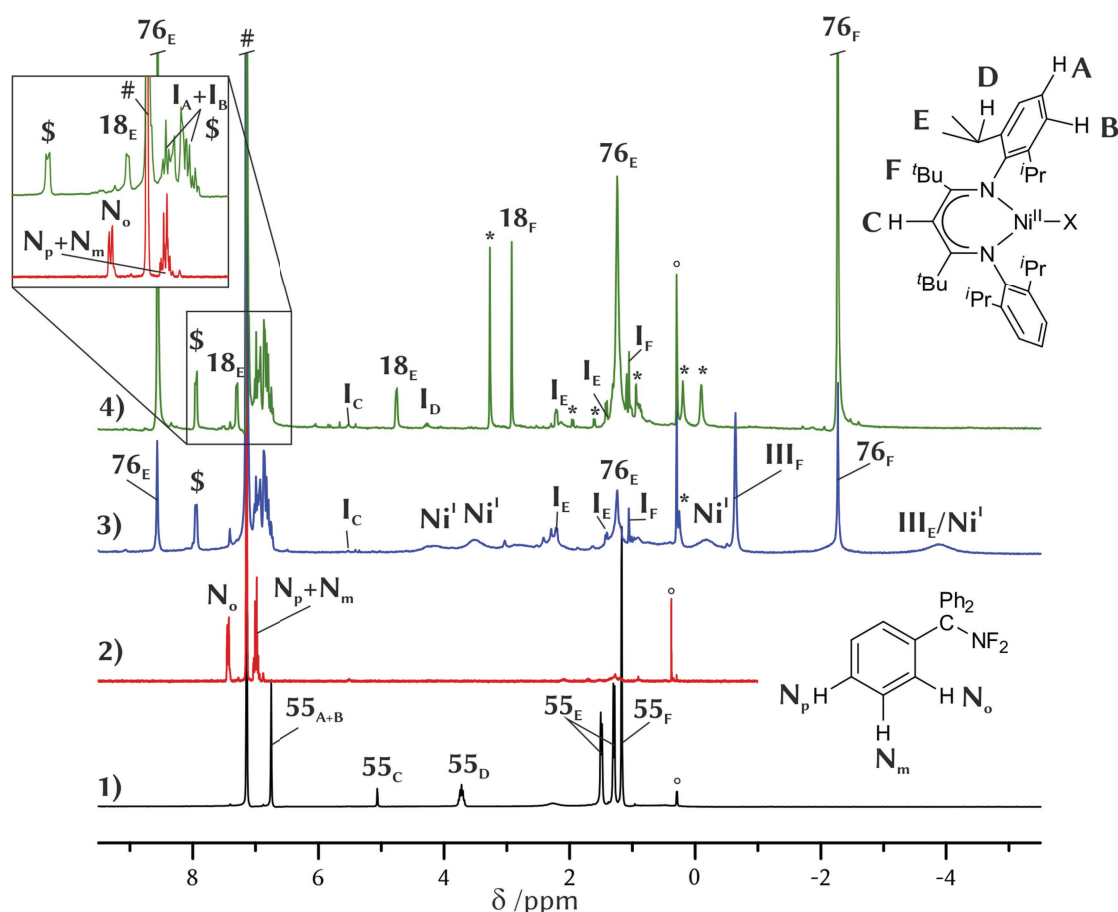


Abbildung 4.77 ^1H -NMR-spektroskopische Analyse (300.1 MHz) einer C_6D_6 -Lösung von 55, zu der TrtNF_2 gegeben wurde. 1) Spektrum des Edukts 55 (zugunsten einer besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 3 verkleinert). 2) Spektrum von TrtNF_2 . 3) Spektrum 30 Minuten nach Zugabe von TrtNF_2 zu 55. 4) Spektrum nach 48 Stunden. Die mit A-F und N gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Wasserstoffatomen der jeweiligen Verbindung her. Breite Resonanzen, die auf die Gegenwart von Nickel(I)-Komplexen schließen lassen, sind mit Ni^{I} und das Lösemittelrestsignal von Benzol-d_6 mit # markiert. Resonanzen, die nicht zugeordnet wurden, sind mit * sowie \$ (Tritylgruppe) gekennzeichnet. Ein Signal einer Verunreinigung durch Schliff Fett ist mit ° markiert.

Die unmittelbare Farbänderung der violetten Reaktionslösung nach rotbraun ließ auf den sofortigen Verbrauch des Edukts **55** schließen. Tatsächlich konnte 15 Minuten nach Zugabe von TrtNF_2 zu **55** im ^{19}F -NMR-Spektrum keine Resonanz für die Fluoratome von TrtNF_2 mehr nachgewiesen werden. Damit im Einklang stand, dass auch im ^1H -NMR-Spektrum 30 Minuten nach Zugabe keine Resonanzen von **55** oder TrtNF_2 auszumachen waren (Spektrum **C** in Abbildung 4.77). Stattdessen wurden die ^1H -NMR-spektroskopischen Signaturen des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** sowie einer nicht identifizierten Verbindung **III** detektiert, die ein für β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe charakteristisches Integral- und Signalverteilungsmuster aufwies (vergleiche Anmerkungen zur ^1H -NMR-Spektroskopie von β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen in Abschnitt 4.1.1.1; das vollständige ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 8.7 in Abschnitt 8.2.7 zu sehen). Eines der Signale, das einer der *iso*-Propyl-Gruppen von **III** zuzuordnen war, war breiter als erwartet (**III**_E, bei einer chemischen Verschiebung von -4 ppm). Das Verhältnis zwischen **76** und **III** betrug etwa 1:1.1. Neben den Signalen von **76** und **III** wurden Resonanzen geringer Intensität detektiert, die **I** zugeordnet wurden. **I** wurde ebenfalls als eines der Primärprodukte der Reaktion von bzw. mit NF_3 identifiziert und ist vermutlich ein Nickel(II)-Komplex, der sich über das Imidyl-Nickel-Intermediat $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni})\text{N}]$ (**92**) bildet (siehe auch Abbildung 4.70 in Abschnitt 4.1.4.5). Die spektroskopische Ausbeuten von **76**, **I** und **III** betrugen 30 Minuten nach NF_2Trt -Zugabe 15%, 3% und 17%. Der geringe Anteil an im ^1H -NMR-Spektrum zugeordneten Nickelkomplexen könnte durch das gleichzeitige Vorliegen von Nickel(I)-Komplexen erklärt werden. Tatsächlich wurden vier breite Resonanzen beobachtet, die auf das Vorliegen solcher Nickel(I)-Komplexe hindeuten konnten. Eine Resonanz, die den *ortho*-Arylprotonen der Tritylgruppe zugeordnet werden könnte, war gegenüber der entsprechenden Resonanz von TrtNF_2 tieffeldverschoben (**\$**). Durch Überlagerung mit **I**_A und **I**_B konnten die restlichen Resonanzen der gebildeten, jedoch nicht identifizierten tritylhaltigen Verbindung nicht zugeordnet werden. Ausschließen ließ sich allerdings die Bildung des Dimerisierungsprodukts Trt_2 (siehe Abbildung 4.78),^[219,220] und die Entstehung von ungebundenem Tritylamin, da diese Moleküle Resonanzen aufweisen, die nicht mit den chemischen Verschiebungen der beobachteten Resonanzen übereinstimmen.^[219–221]

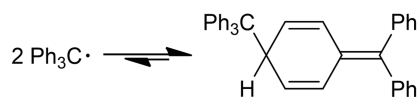


Abbildung 4.78 Gleichgewichtsreaktion zwischen Tritylradikalen und dem Trityldimer in Benzol. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht lediglich zu 2% auf Seiten des Radikals.^[227,228]

Im ^1H -NMR-Spektrum, das 48 Stunden nach Zugabe von TrtNF_2 zu **55** erhalten wurde, waren die Resonanzen des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes die intensivsten Signale. Die durch Integration gegen einen Standard (TMS, nicht abgebildet) ermittelte Ausbeute von **76** betrug 48%. Neben **76** lag auch **I** in 4%iger Ausbeute vor. Vermutlich aufgrund einer chlorhaltigen

Verunreinigung im Edukt TrtNF_2 wurden außerdem die Resonanzen des Chlorido-Nickel(II)-Komplexes **18** in einer 5%igen Ausbeute detektiert.^{oo}

Die Ergebnisse belegen, dass **55** mit TrtNF_2 unter N–F-Bindungsspaltung reagiert. Das Schicksal der defluorierten N-Trityl-Verbindung wurde dabei allerdings nicht aufgeklärt. Vermutlich blieb die N–C-Bindung jedoch intakt, da das sonst bei einem C–N-Bindungsbruch freigesetzte Trityl-Radikal in Benzol im Gleichgewicht zu seinem Dimer stehen würde.^[219,220] Trt_2 wurde jedoch ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen.

Die Bildung des Fluorido-Nickel(II)-Komplexes **76** im Zuge der Reaktion zwischen **55** und TrtNF_2 (siehe Abbildung 4.79) bestätigt, dass Moleküle mit N–F-Bindungen mit starken Reduktionsmitteln unter Defluorierung reagieren können. Es darf daher davon ausgegangen werden, dass sich auch bei den Reaktionen von **52** und **55** mit NF_3 **76** in entsprechender Weise bildet. Dort wird es hingegen durch Reaktion mit überschüssigem NF_3 wieder verbraucht, während sich TrtNF_2 gegenüber **76** inert verhält.

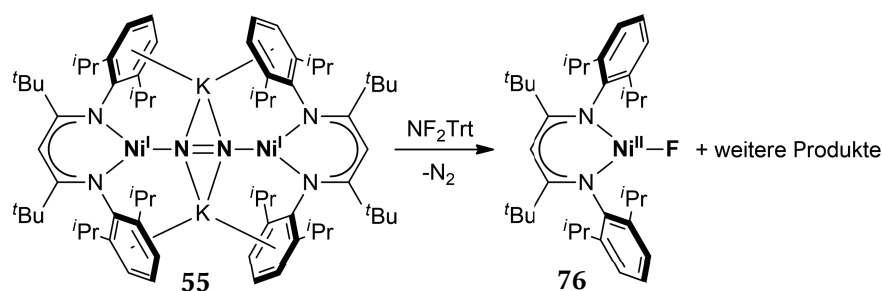


Abbildung 4.79 Reaktion zwischen **55** und TrtNF_2 . Es bildete sich der Fluorido-Komplex **76**.

^{oo}In Abschnitt 4.1.2.5 wurde bereits auf die Reaktion von Nickel(I)-Verbindungen mit chlorierten bzw. bromierten organischen Molekülen eingegangen.

4.1.4.8 *In-situ ESR-spektroskopische Analyse der Reaktion von 52 mit NF₃*

Wie in Abschnitt 4.1.4.5 beschrieben haben die Ergebnisse der *in-situ* durchgeführten ¹H-NMR-spektroskopischen Analysen der Reaktion von **52** mit NF₃ eine rasche Reaktion unter Bildung von **76** aufgezeigt, wobei **76** nach seiner Entstehung mit NF₃ weiterreagierte (siehe Abschnitt 4.1.4.6). Dabei wurde die intermediäre Bildung von Nickelkomplexen mit $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ vermutet. Über die Bildung solcher Komplexe sollte eine ESR-Analyse Aufschluss geben, deren Ergebnisse in diesem Abschnitt diskutiert werden.

Eine braune Lösung von **52** in Benzol wurde in einem ESR-Rohr einer NF₃-Atmosphäre ausgesetzt und auf 77 K abgekühlt. Anschließend wurde ein ESR-Spektrum der hellbraunen, gefrorenen Lösung aufgenommen. Nach dem Erwärmen der Probe auf Raumtemperatur (gefolgt von einer Wartezeit von zehn Minuten bei Raumtemperatur) wurde sie erneut auf 77 K abgekühlt und eine zweite ESR-spektroskopische Analyse der nun gelblichen gefrorenen Lösung durchgeführt. Weitere ESR-Spektren wurden nach vier bzw. 24 Stunden Lagerung bei Raumtemperatur aufgenommen (siehe Abbildung 4.80). Das ESR-Spektrum fünf Sekunden nach NF₃-Zugabe wies ein ESR-Signal mit einer Spinausbeute von 67% auf,^{PP} das vermutlich durch Überlagerung von zwei ESR-Signalen von Nickel(I)-Verbindungen verursacht wurde. Durch Simulation konnten die ESR-Spektren der beiden ESR-aktiven Komponenten voneinander getrennt simuliert werden. Eine der Komponenten stellte das Edukt **52** dar, das in Lösung als ESR-aktiver mononuklearer Komplex **52**^{Mono} vorliegt,^[168] und einen Anteil von etwa 90% am Gesamtspin der Probe hatte. Die *g*-Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt (siehe Abbildung 8.15 in Abschnitt 8.3.5 zur Simulation; $g_z = 2.450$ und $g_y = g_x = 2.104$). C. MATLACHOWSKI hatte für die reine Verbindung **52**^{Mono} durch spektrale Simulation die *g*-Werte $g_z = 2.441$ und $g_y = g_x = 2.118$ bestimmt (siehe Abschnitt 4.1.2.3).^[193,194] Die geringen, aber dennoch signifikanten Abweichungen waren vermutlich auf ein ungünstigeres Signal-/Rauschverhältnis und die Überlagerung mit dem Signal einer zweiten Nickel(I)-Verbindung (10% Anteil am Gesamtspin) zurückzuführen. Die Komponenten des *g*-Tensors dieser Verbindung wurden durch spektrale Simulation zu $g_z = 2.459$, $g_x = 2.129$ und $g_y = 2.037$ bestimmt und zeigten eine höhere Anisotropie als *g*-Komponenten in Nickel(I)-Komplexen mit Y-förmig koordiniertem Nickelionen. Bei der zweiten Nickel(I)-Verbindung könnte es sich folglich um einen Komplex mit T-förmig koordiniertem Nickelion handeln (siehe für das Differenzspektrum und dessen Simulation Abbildung 8.16 in Abschnitt 8.3.6, vergleiche auch das ESR-Spektrum von **56** in Abbildung 4.8 auf Seite 43).^[118,124,127,133,134,165,167,168] Das ebenfalls detektierte, scharfe Signal bei 338 mT ($g = 2.002$) könnte auf das Vorliegen einer messbedingten, radikalischen Verunreinigung zurückgeführt werden (für Details siehe Abschnitt 4.1.4.4).

^{PP} Näherungsweise wurde ein konstanter Wert für den Qualitätsfaktor des Messaufbaus (*Q*) angenommen. Der sich dadurch zusätzlich ergebende Fehler liegt bei ca. 10%.

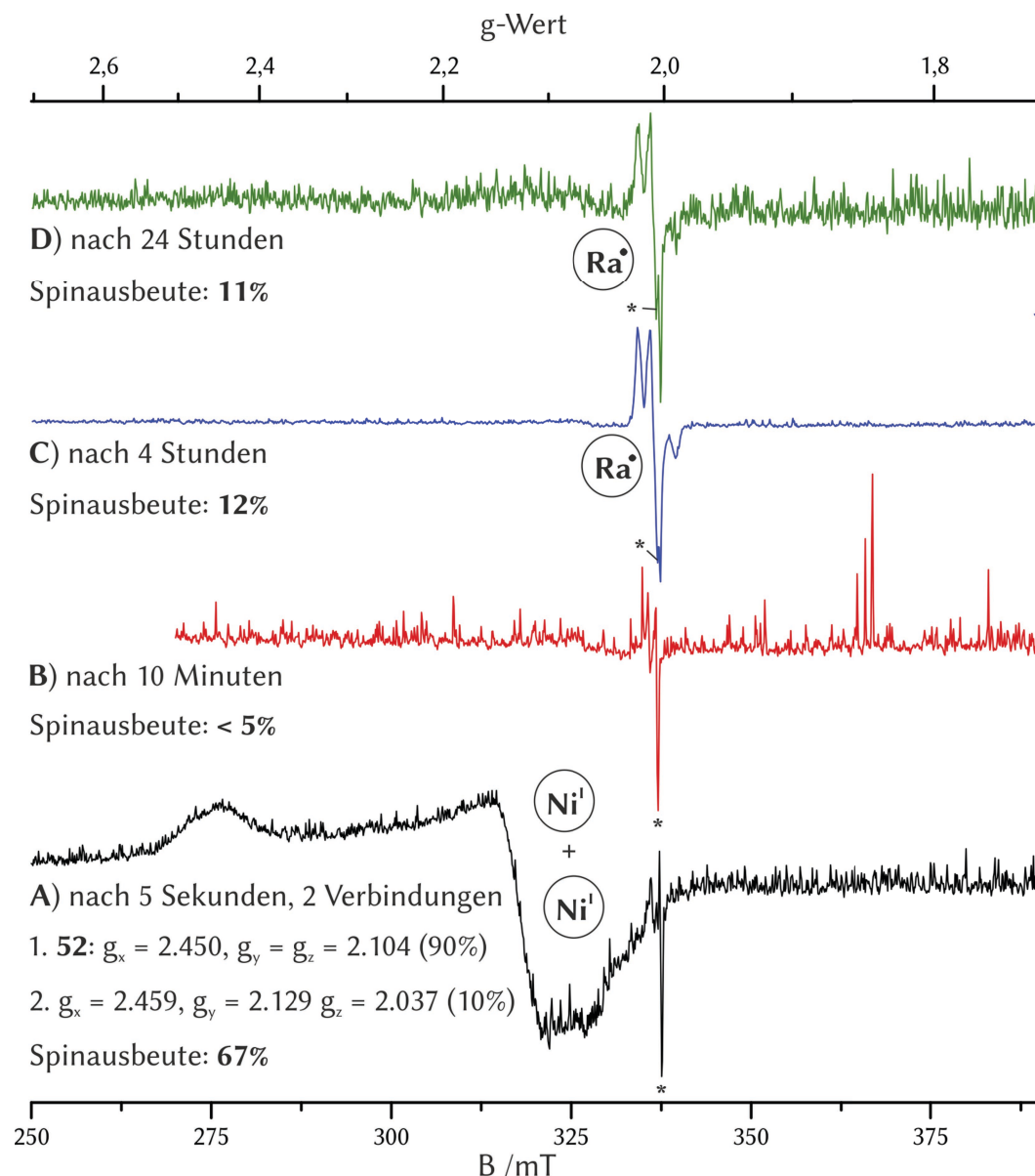


Abbildung 4.80 Zeitliche Entwicklung der ESR-Spektren (9.45 GHz bei 77 K) der Reaktion von **52** (0.87 mmol/L in Benzol) mit einem Überschuss an NF_3 . A) Nach fünf Sekunden wurde ein ESR-Signal, das sich aus den ESR-Signalen zweier Nickel(I)-Komplexe zusammensetzte, beobachtet. Eine der Komponenten war das Edukt **52**. Das scharfe Signal bei 338 mT (*) kann auf das Vorliegen einer radikalischen Verunreinigung zurückgeführt werden. B) Nach 10 Minuten wurde kein ESR-Signal detektiert. C) Nach 4 Stunden wurde ein ESR-Signal detektiert, das auf das Vorliegen einer radikalischen Spezies zurückgeführt werden könnte. D) Nach einem Tag war das bereits in Spektrum C beobachtete ESR-Signal eines Radikals weiterhin nachweisbar.

10 Minuten nach NF_3 -Zugabe zu **52** wurde im ESR-Spektrum bis auf die radikalische Verunreinigung kein weiteres Signal detektiert. Die Spinausbeute war kleiner als 5% und somit im Rahmen des Messfehlerbereiches.^{pp} Nach 4 Stunden wurde ein ESR-Signal detektiert, das auf das Vorliegen einer radikalischen Spezies zurückgeführt werden könnte. Die Spinausbeute betrug 12%.^{pp} Nach 24 Stunden war das bereits nach 4 Stunden beobachtete ESR-Signal einer radikalischen Verbindung weiterhin detektierbar. Die Spinausbeute betrug 11%.^{pp}

Die Ergebnisse der ESR-Analyse zeigen zweierlei: (1) Zum einen wurde direkt nach NF₃-Zugabe zu einer Benzol-Lösung von **52** ein Nickel(I)-Komplex detektiert, der wahrscheinlich ein Intermediat darstellte. Da 90% des ermittelten ESR-Signals dem Edukt zuzuordnen waren, liegt der Schluss nahe, dass die zweite Verbindung das erste Intermediat der Reaktion von **52** und NF₃ darstellte. Bei dieser könnte es sich um den Nickel(I)-Komplex [L^{tBu}Ni^I(NF₃)] (**90**) handeln. (2) Zum anderen wurden als Endprodukt der Reaktion keine Nickelverbindungen nachgewiesen, die einem Komplex mit S = ½ oder ¾ zuzuordnen wären. Stattdessen wurde ein Signal für ein Radikal beobachtet. Möglicherweise wurde dieses Radikal im Zuge der Reaktion von Komplex **76** mit NF₃ gebildet. Unklar bleiben dabei allerdings die ablaufende Reaktionssequenz sowie die Identität des finalen Produktes.

Im nächsten Abschnitt werden die in den Abschnitten 4.1.4.1 bis 4.1.4.8 dargelegten Ergebnisse zusammengefasst.

4.1.4.9 Mechanismus der NF_3 -Aktivierung an **52** und **55**

Mit den in den Abschnitten 4.1.4.1 bis 4.1.4.8 diskutierten Ergebnissen lassen sich für die NF_3 -Aktivierung an **52** und **55** die in Abbildung 4.81 dargestellten Gesamtreaktionsgleichungen aufstellen. Folgereaktionen von **76** und **92** bleiben dabei zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit zunächst nicht berücksichtigt.

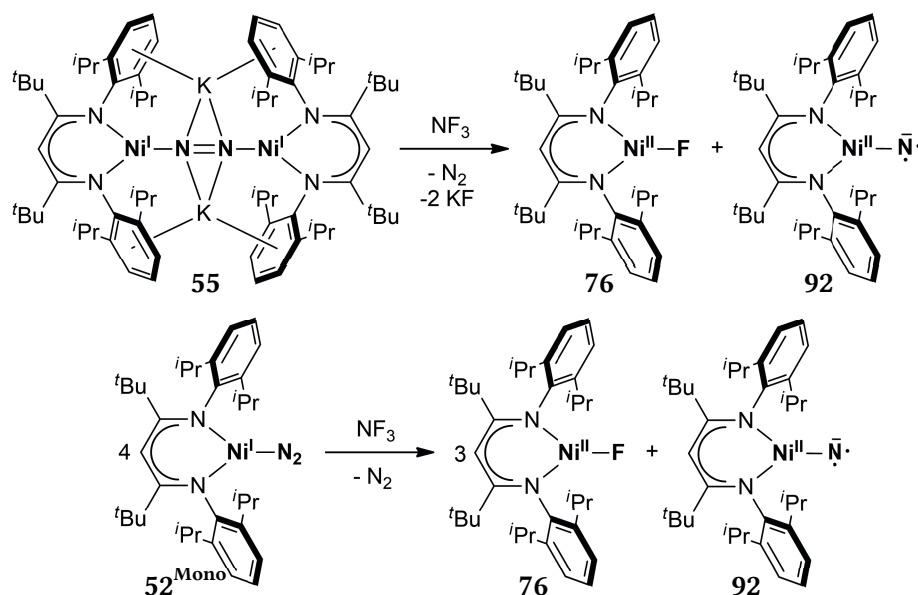


Abbildung 4.81 Gesamtreaktionsgleichungen von **52** und **55** bei Verwendung eines Überschusses an NF_3 . Die Folgereaktionen von **76** und **92** wurden nicht berücksichtigt.

Für die Reaktion von **52** mit NF_3 ist der vermutete Reaktionsablauf in Abbildung 4.82 dargestellt. In benzolischer Lösung lag **52** als mononuklearer Komplex **52^{Mono}** vor (siehe Abschnitt 2.2.2.3). Wird gelöstes **52^{Mono}** einer NF_3 -Atmosphäre ausgesetzt, sollte im ersten Schritt der Nickel(I)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}}(\text{NF}_3)]$ (**90**) als erstes Intermediat entstehen (Schritt **A**). Für die Bildung eines Nickel(I)-Komplexes wurden im Zuge der *in-situ* ESR-Analyse Hinweise erhalten (siehe Abschnitt 4.1.4.8). Da es sich bei **52^{Mono}** um ein Einelektronenreduktionsmittel handelt, könnte ausgehend von **90** eine Elektronenübertragung auf das NF_3 -Molekül erfolgen (Schritt **B**), die zum Bruch einer N–F-Bindung des NF_3 -Liganden führt. Dabei könnten zunächst der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** und ein NF_2 -Radikal gebildet werden – die Einelektronenreduktion von NF_3 unter Freisetzung von NF_2 -Radikalen (bzw. nach deren Kombination unter Entstehung von Tetrafluorhydrazin) wurde für die thermische oder photochemische Aktivierung von Stickstofftrifluorid an oxidierbaren Metalloberflächen bereits beobachtet (siehe Abschnitt 1.4.2), und dass bei der Reduktion durch **52^{Mono}** ebenfalls solche Radikale gebildet werden könnten, lag dementsprechend nahe. Die Ergebnisse der ^{19}F -NMR- und ESR-spektroskopischen Analysen lieferten allerdings keine Hinweise auf die Bildung eines NF_2 -Radikals oder N_2F_4 (siehe Abschnitte 4.1.4.5 und 4.1.4.8). Dies könnte darauf schließen

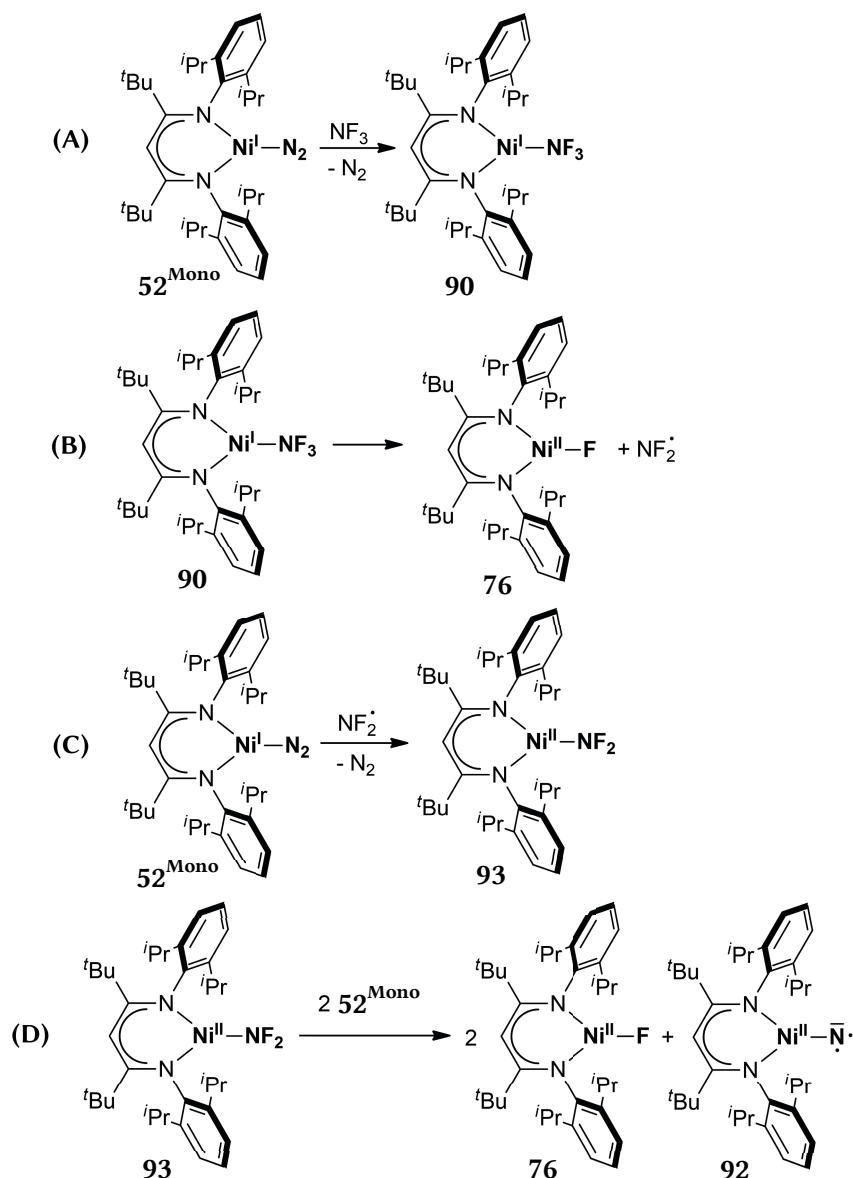


Abbildung 4.82 Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus der Reaktion NF_3 und 52 . (A) Im ersten Schritt bildet sich vermutlich der Addukt-Komplex **90**. (B) Anschließend könnte die erste Elektronenübertragung auf das NF_3 -Molekül erfolgt sein. Nach N-F-Bindungsbruch könnten NF_2^\cdot -Radikale sowie **76** freigesetzt werden. (C) Die NF_2^\cdot -Radikale werden vermutlich durch ein weiteres Äquivalent 52^{Mono} abgefangen, wobei **93** entstehen würde. (D) **93** sollte anschließend durch 52^{Mono} reduktiv defluoriert werden, wobei **76** und **92** als Produkte entstünden.

lassen, dass NF_2^\cdot -Radikale entweder nicht freigesetzt worden waren, oder ihre Reaktion mit dem im Überschuss vorhandenen Nickelkomplex 52^{Mono} schneller erfolgt war, als die Reaktion von 52^{Mono} mit NF_3 . Das Produkt einer solchen Reaktion wäre nach einer weiteren Einelektronenübertragung $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{NF}_2)]$ **93** (Schritt C). Ausgehend von **93** könnte der Difluoramido-Ligand durch weitere Äquivalente von 52^{Mono} defluoriert werden (Schritt D), wobei **76** und **92** als Produkte der Reaktion von NF_3 und 52 entstehen würden. **76** wurde *in-situ* ^1H -NMR-spektroskopisch als primäres Nickel(II)-Produkt identifiziert, ging aber eine Folgereaktion ein (siehe Abschnitt 4.1.4.6). Der Imidyl-Komplex **92** reagiert unter Bildung einer diamagnetischen β -Diketiminato-Nickelverbindung weiter, deren Signatur sowohl bei der

^1H -NMR-Analyse des finalen Produktes der Reaktion von **52** mit NF_3 , als auch nach der thermischen Zersetzung des Azido-Nickel(II)-Komplexes NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte (siehe Abschnitt 4.1.4.5).

In Abbildung 4.83 ist der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus der Aktivierung von NF_3 an **55** gezeigt. Danach reagiert **55** mit einem Äquivalent NF_3 zunächst unter Bildung des Addukt-Komplexes **89** (Schritt A). Dass es sich beim ersten Reaktionsschritt um eine bimolekulare Reaktion handelte, wurde aus der Entwicklung der Gasphasenkonzentration von NF_3 über einer Lösung von **55** in Benzol abgeleitet (siehe Abschnitt 4.1.4.3). Im Anschluss sollte es dann zu einer intramolekularen Redoxreaktion kommen, in der die Nickelatome den NF_3 -Liganden reduzieren (Schritt B), wodurch zwei Bindungen des NF_3 -Moleküls gespalten werden würden. Ein Produkt einer solchen Reaktion könnte die Konstitution von **91** aufweisen. Die intramolekulare Übertragung von zwei Elektronen auf den $[\text{NF}]$ -Liganden in **91** ergäbe vermutlich die Produkte **76** und **92** (Schritt C), welche Folgereaktionen eingehen (siehe oben). Dieser Reaktionsverlauf steht im Einklang mit dem Befund, dass jeweils nach Reaktionsende sowohl bei der Reaktion von **55** mit NF_3 als auch bei der NF_3 -Aktivierung durch **52** identische NMR- und IR-Spektren erhalten wurden. So unterschieden sich lediglich die Intensitäten der

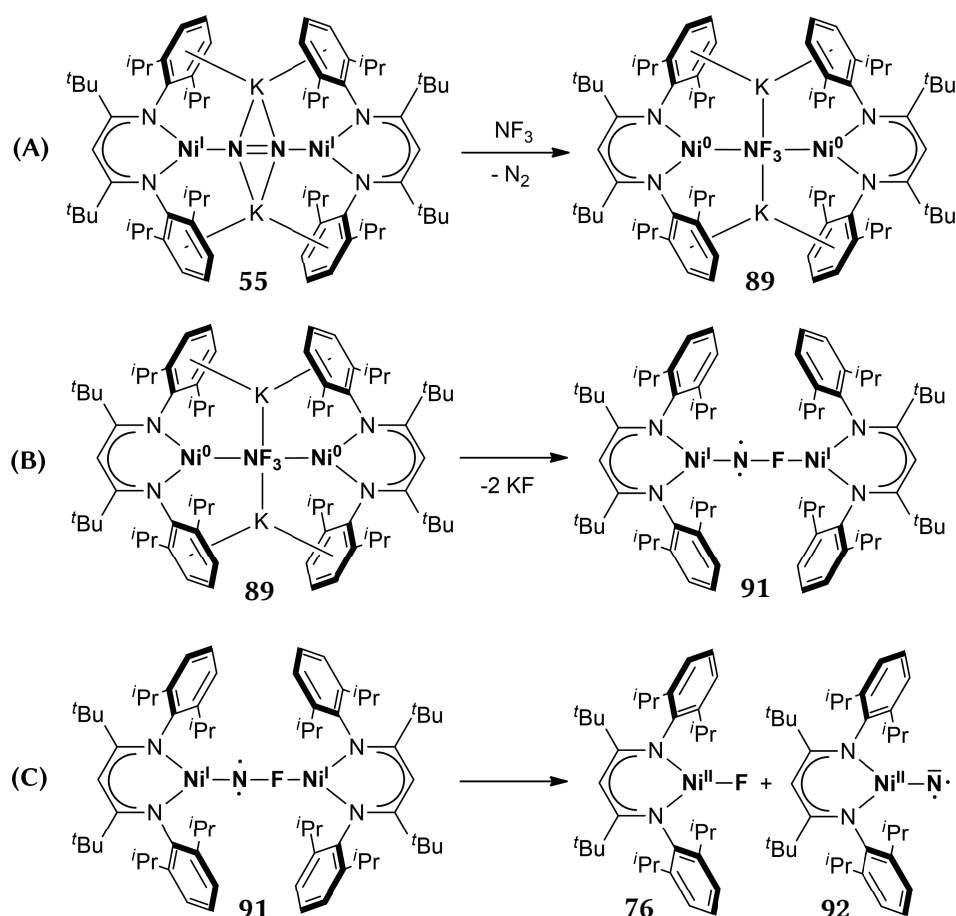


Abbildung 4.83 Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der NF_3 -Aktivierung durch **55**. A) Zunächst bildete vermutlich der Addukt-Komplex **89**. B) Nach Zweielektronenübertragung könnte das Intermediat **91** gebildet worden sein. C) Über eine weitere Zweielektronenübertragung entstünden die Nickel(II)-Komplexe **76** und **92**, die wiederum Folgereaktionen eingehen.

beobachteten Signale in den ^1H -NMR-Spektren der Rohprodukte (vergleiche zum Beispiel Spektrum 2 und 3 in Abbildung 4.70).

Im Abschnitt 4.1.4 konnte klar gezeigt werden, dass die reduzierten Nickelkomplexe **52** und **55** eine Reaktion mit NF_3 eingehen. In ausführlichen mechanistischen Studien konnte belegt werden, dass die Reaktion mit NF_3 zunächst zum Fluorido-Komplex **76** führt, der anschließend ebenfalls mit NF_3 reagiert. Die Konstitution eines zweiten Produktes, das vermutlich das Stickstoffatom des aktivierten NF_3 -Moleküls enthält, wurde allerdings nicht eindeutig bestimmt. Indizien deuten darauf hin, dass dieses Produkt über einen Imidyl-Nickel-Komplex (**92**) gebildet wird. Die Identifizierung des finalen Produktes aus **92** sowie die Aufklärung des Reaktionsverlaufes der Reaktion von **76** mit NF_3 stellen herausfordernde Aufgaben für zukünftige Arbeiten dar.

4.2 Synthese und Reaktivität von Lewis-sauren β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen

4.2.1 Steigerung der Lewis-Azidität von β -Diketiminato-Nickelkomplexen

Im Kapitel 4.1 wurde gezeigt, dass sich koordinativ ungesättigte, reduzierte Nickelkomplexe für die Aktivierung auch sehr reaktionsträger Moleküle wie SF_6 und NF_3 eignen. Die dafür verwendeten Distickstoff-Komplexe **52** und **55** fungierten als Quelle für $[\text{LNi}^{\text{I}}]$ und $[\text{LNi}^0]^-$ -Komplexfragmente. Nach Kontakt der Komplexfragmente mit den zu aktivierenden Molekülen wurden Elektronen vom reduzierten Nickelatom auf das Substrat übertragen. Dies führte zum Bruch von N–F und S–F-Bindungen (siehe Abschnitte 4.1.2 und 4.1.4). Bei der Reaktion von **52** bzw. **55** mit NF_3 wurde der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** erhalten. Dieser verhielt sich allerdings – ebenso wie der Triflato-Nickel(II)-Komplex **88** bei erhöhten Temperaturen – überraschenderweise nicht inert gegenüber NF_3 (siehe Abschnitt 4.1.4.6). Daraus wurde geschlussfolgert, dass sich β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe ebenfalls für die Aktivierung von kleinen Molekülen eignen könnten. Voraussetzung für die Reaktivität eines β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexes gegenüber kleinen Molekülen schien lediglich die Verfügbarkeit einer freien Koordinationsstelle am Nickel(II)-Ion zu sein. Um diese Vermutung zu prüfen, sollte ein β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplex generiert werden, bei dem das Nickelion einen möglichst schwach gebundenen Liganden koordiniert, der in Gegenwart von Elektronenpaardonatoren leicht abgespalten werden kann. Nickelkomplexe, die einen neutralen Alkalimetallhalogenidliganden enthalten, haben sich im Rahmen dieser Arbeit und vorangegangener Arbeiten als äußerst reaktiv gegenüber kleinen Molekülen erwiesen:^[168] Im Kaliumbromido-Nickel(I)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})(\text{KBr})]_x$ ($x > 1$, **56**) ist die Koordinationssphäre des Nickels mit Kaliumbromid abgesättigt, das bereits in Gegenwart von schwachen Donor-Molekülen wie N_2 unmittelbar freigesetzt wird (siehe Abschnitt 4.1.1.2). Ein analoger Nickel(II)-Komplex wäre natürlich nur dann stabil, wenn die zusätzliche positive Ladung durch ein schwach koordinierendes Anion (SKA) kompensiert wird. Dieser Komplex hätte die allgemeine Formel $[(\text{LNi}^{\text{II}})(\text{AMX})]^+[\text{SKA}]^-$ (AM = Alkalimetall, X = Halogen). Solch eine Verbindung würde vermutlich in Gegenwart von Elektronenpaardonatoren Alkalimetallhalogenide eliminieren und die Donor-Moleküle als Co-Liganden koordinieren (siehe Abbildung 4.84), was wiederum zur Aktivierung der gebundenen Moleküle führen würde (siehe Abschnitt 1.3). $[(\text{LNi}^{\text{II}})(\text{AMX})]^+[\text{SKA}]^-$ wäre aufgrund der positiven Ladung des $[\text{LNi}^{\text{II}}]^+$ -Komplexfragmentes wahrscheinlich noch Lewis-saurer als **56**, in dem das $[\text{LNi}^{\text{I}}]$ -Komplexfragment keine Ladung aufweist.

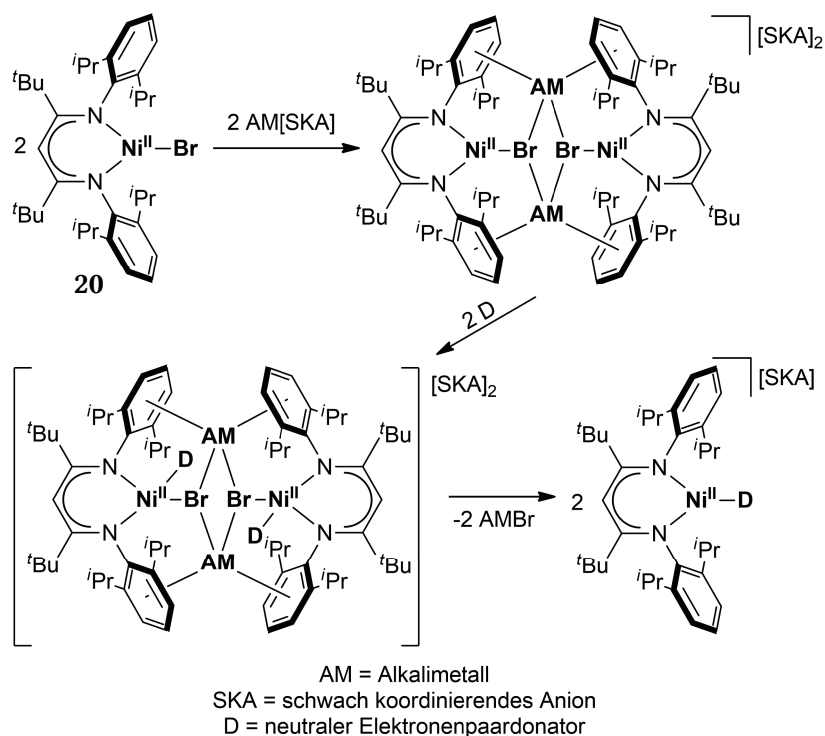


Abbildung 4.84 Anvisierte Darstellung und postuliertes Reaktionsverhalten eines Lewis-sauren Nickel(II)-Komplexes, der in Gegenwart von neutralen Elektronenpaardonatoren die Alkalimetallbromidliganden eliminiert.

4.2.2 Synthese von Lewis-sauren β -Diketiminato-Nickelkomplexen mit Sauerstoffdonatoren

Bis in die 1980er Jahre wurden zur Synthese von kationischen Metallkomplexen die Anionen Hexafluorophosphat, Tetrafluoroborat und Triflat verwendet, von denen man annahm, dass sie auch in Anwesenheit von freien Koordinationsstellen mit Metallionen nur schwer in Wechselwirkung treten.^[222] Nach der Auswertung röntgenkristallographischer und spektroskopischer Daten wurde dies erstmals durch ROSENTHAL 1973 in Frage gestellt, und heute weiß man, dass diese Anionen durchaus signifikanten Ligandcharakter haben.^[223] In späteren Arbeiten wurden kationische Verbindungen durch die Verwendung einer neuen Generation schwach koordinierender Anionen (SKA) stabilisiert.^[224–226] Bei dieser Anionenklasse ist die einfach negative Ladung über ein sehr großes Molekül delokalisiert. Zudem sind keine nukleophilen Gruppen vorhanden, wodurch koordinative Wechselwirkungen mit dem stabilisierten kationischen Komplex selten sind.^[224–226] Breite Anwendung haben die leicht zugänglichen (teil-)fluorierten Arylborate $[(B(Ar^F)_4)]^-$ erfahren.^[225,226] In einem Übersichtsartikel von KROSSING und RAABE wurden Strategien zur Einführung von diesen und anderen SKA in Metallkomplexen zusammengefasst.^[225,226]

Für die Synthese eines kationischen β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexes mit schwach koordinierendem Anion erschien die von LEITNER et al. angewandte Strategie unter Verwendung von $[Na(H_2O)_x][B(Ar^F)_4]$ (Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl, $x > 1$) geeignet.^[227]

So wurde **20** und $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ für zwei Tage in Dichlormethan zur Reaktion gebracht, woraufhin sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelgrün zu schwarz änderte. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde der Aqua-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{aq})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, **97**, erhalten (siehe Abbildung 4.85).

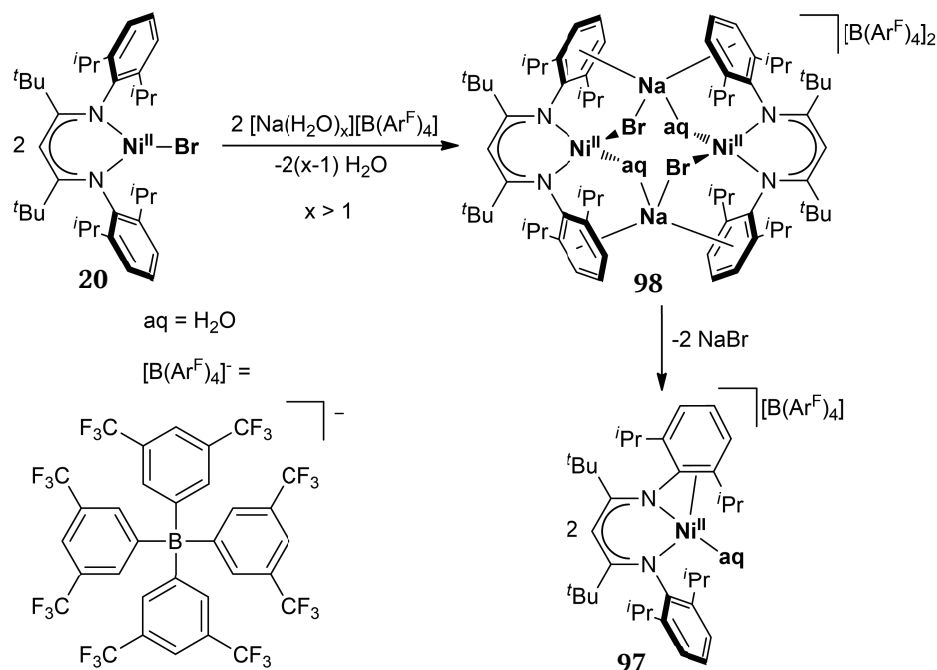


Abbildung 4.85 Reaktion von **20** mit $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$. In Dichlormethan bildet sich wahrscheinlich zunächst das Intermediat **98** aus, und nach Eliminierung von Natriumbromid entsteht der Wasser-Nickel(II)-Komplex **97**.

Das in **97** enthaltene Wasser wurde aus dem Edukt $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ freigesetzt.^{qq} Die Bildung von **97** könnte über das Intermediat $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\mu\text{-aq})(\mu\text{-Br})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **98**, verlaufen sein. Durch Abkühlen einer mit *n*-Hexan überschichteten Lösung von **97** (10.4 mM) auf -30°C konnten Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, gezüchtet werden. Die Molekülstruktur von **97** ist in Abbildung 4.86 dargestellt.

Das Nickelion wird in **97** von den Stickstoffatomen des β -Diketiminatoliganden und einem Molekül Wasser koordiniert. Des Weiteren bindet einer der *N*-Arylsubstituenten des β -Diketiminatoliganden an das Nickelion: Der Ni1–C1- und der Ni1–C2-Abstand sind kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.17 \AA ,^[201–203] und liegen im Bereich der Summe der Atomradien von 2.18 \AA ^[228] (Ni1–C1 $2.080(4)\text{ \AA}$, Ni2–C2 $2.367(4)\text{ \AA}$). Der Ni1–C1-Abstand ist um 0.45 \AA kürzer als derjenige im Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18**, der nach bestem Wissen den kürzesten Ni–C-Abstand (Ni1–C1 2.535 \AA) aller β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe mit $[\text{L}^{\text{tBu}}]$ -Liganden aufweist.^{[125,127,130,165,167,168,193,194], rr} Der Abstand zu den verbleibenden

^{qq} Die Reaktion von Halogenido-Nickel(II)-Komplexen und getrocknetem $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ wird im Abschnitt 4.2.3 beschrieben.

^{rr} Bei der Strukturdiskussion von **18** wurde der relativ kurze Ni–C-Abstand nicht thematisiert.

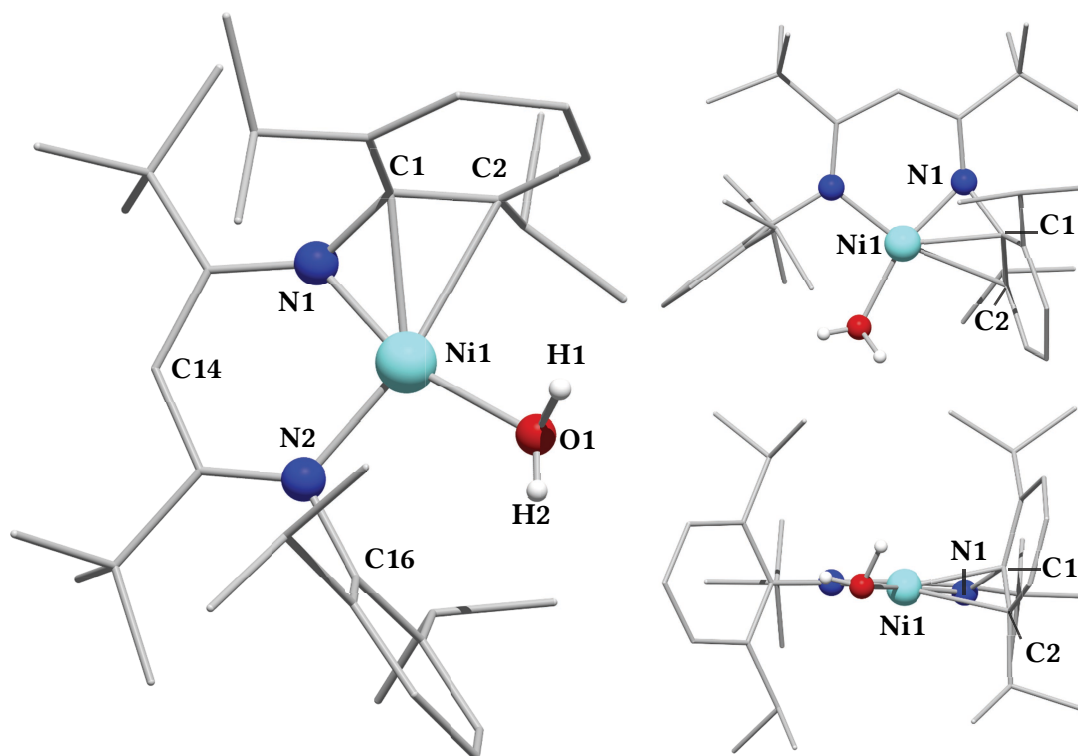


Abbildung 4.86 Molekülstruktur von **97** im Kristall. **A**) Draufsicht, **B**) Ansicht entlang der Ni1-C14-Achse. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden ein Molekül Dichlormethan sowie das $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anion, bei dem drei der zwölf Fluoratome fehlgeordnet sind, nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (\AA): Ni1–N1 1.782(3), Ni1–N2 1.885(3), Ni1–O1 1.936(3), Ni1–C1 2.080(4), Ni1–C2 2.367(4), Ni1–C16 2.739(4), O1–H1 1.0437, O1–H2 0.7632, C1–C2 1.426(6). Ausgewählte Bindungswinkel ($^\circ$): N1–Ni1–N2 96.86(14), N2–Ni1–O1 100.70(13), N1–Ni1–O1 162.36(14), H1–O1–H2 95.9, C1–N1–Ni1 80.8(2), C16–N2–Ni1 110.1(2).

Kohlenstoffatomen des koordinierten *N*-Arylsubstituenten von **97** ist wesentlich größer (Ni1–C > 3.000(4) \AA), wodurch auf Basis der kristallographisch ermittelten Molekülstruktur von einer η^2 -Koordination der Doppelbindung des *N*-Arylsubstituenten ausgegangen werden kann. Der andere *N*-Arylsubstituent wechselwirkt nicht mit dem Nickelion (Ni1–C > 2.740(4) \AA). Der hier vorliegende Bindungsmodus des β -Diketiminatoliganden wurde erst kürzlich erstmals für einen Carbonyl-Kobalt(I)-Komplex beschrieben.^[229] Wechselwirkungen zwischen der π -Elektronenwolke eines aromatischen Liganden und Nickelionen wurden ansonsten bisher nur bei β -Diketiminato-Nickel(I)-Komplexen beobachtet (siehe Abschnitt 2.2.2 und Abschnitt 4.1.1.3). Der Grund für die Ausbildung solch einer Bindung in **97**, ist vermutlich die im Vergleich mit bisher beschriebenen Nickel(II)-Komplexen hohe Lewis-Azidität des Nickelions.^[125,127,130,165,167,168,193,194] Die η^2 -Bindung in **97** hat Auswirkungen auf die Orientierung des gebundenen *N*-Arylsubstituenten: (1) Dieser wird zum Nickelion hin verschoben, wodurch der C–N–Ni-Winkel (C1–N1–Ni1 80.8(2) $^\circ$) im Vergleich mit jenem des ungebundenen Substituenten (C16–N2–Ni1 110.1(2) $^\circ$) um etwa 29 $^\circ$ kleiner ist. (2) C1 liegt – anders als C16 – nicht in der durch den $[C_3N_2Ni]$ -Metallazyklus definierten Ebene, sondern 0.41(1) \AA oberhalb (siehe **B** in Abbildung 4.86 oder vergleiche mit der Molekülstruktur des Fluorido-Nickel(II)-

Komplexes **76** in Abbildung 4.28 auf Seite 71).^[125,127,130,165,167,168,193,194] Diese Verschiebung des gebundenen *N*-Arylsubstituenten führt dazu, dass der Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung (C^M) in einer Ebene mit den am Nickelion koordinierenden Sauerstoff- und Stickstoffatomen liegt. Somit könnte die Koordinationsumgebung am Nickelion als verzerrt quadratisch planar beschrieben werden ($N1-Ni1-N2$ 96.86(14)°, $N2-Ni1-O1$ 100.70(13)°, $O1-Ni1-C^M$ 108.9(2)°, $C^M-Ni1-N1$ 53.7(2)°). Die Ni–N-Abstände ($Ni1-N1$ 1.782(3) Å, $Ni1-N2$ 1.885(3) Å) liegen im Vergleich mit den Ni–N-Bindungslängen bekannter β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe am unteren Ende des Erwartungsbereiches (1.766(2) Å–1.9288(18) Å).^[125,127,130,165,167,168,193,194] Sie ähneln jenen des Triflato-Nickel(II)-Komplexes **88**, welcher die kürzesten bekannten Ni–N-Bindungslängen aller β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexe besitzt (1.766(2) Å–1.854(3) Å).^[167] Der Ni–O-Abstand ($Ni1-O1$ 1.936(3) Å) ist vergleichbar mit Ni–O-Abständen in bekannten Nickel(II)-Komplexen mit Wasserliganden ($Ni-O$ 1.912(4)–2.105(6) Å).^[230] Der Wasserligand wechselwirkt zusätzlich mit einem Molekül DCM (in der Molekülstruktur nicht dargestellt). Der O–Cl-Abstand von 3.248(4) Å ist dabei etwas größer als entsprechende Abstände im Falle vergleichbarer Wasserstoffbrückenbindungen in anderen Nickel(II)-Komplexen mit gebundenen H_2O -Liganden (2.9747(19) Å– 3.047(3) Å) beobachtet wurden.^[231]

In Lösung verhielt sich **97** diamagnetisch. Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.87 dargestellt.

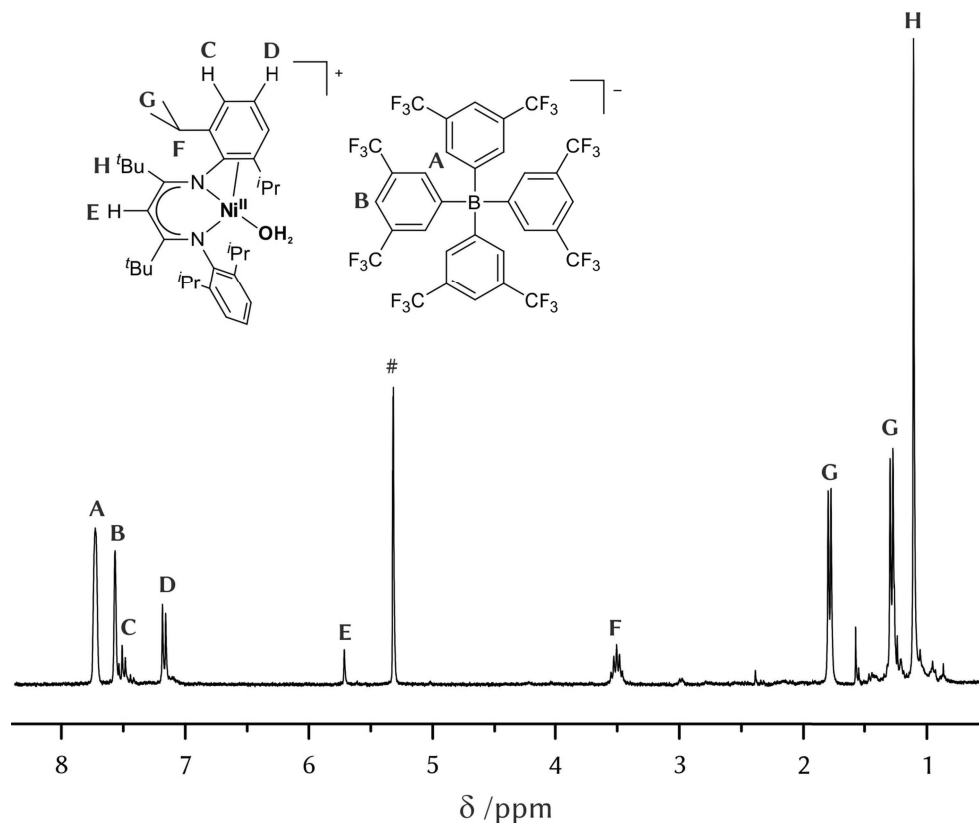


Abbildung 4.87 1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **97** in $DCM-d_2$. Die mit **A–H** gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den jeweiligen Atomgruppen des β -Diketiminatoliganden bzw. des Anions her. Mit # ist das Restprotonensignal von $DCM-d_2$ gekennzeichnet.

Es wurden bei Raumtemperatur im Bereich von 8 bis 1 ppm Resonanzen detektiert, die den Wasserstoffatomen des β -Diketiminatoliganden und jenen des $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anions zugeordnet werden konnten. Die Ergebnisse einer ^1H -COSY-NMR-spektroskopischen Analyse bestätigten die Zuordnungen. Die Aufspaltungen der Signale deuteten darauf hin, dass der Komplex in Lösung C_{2v} -Symmetrie besitzt, die im Festkörper durch die Koordination eines Arylsubstituenten am Nickelion nicht gegeben ist. Der Diamagnetismus von in DCM-d_2 gelöstem **97** ließ zudem darauf schließen, dass das Nickelion eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung besitzt. Um diese zu erreichen, ist jedoch die Koordination eines zweiten Co-Liganden erforderlich. Bei diesem könnte es sich entweder um ein Molekül DCM-d_2 oder, wie in der Festkörperstruktur, um den Arylsubstituenten handeln. In beiden Fällen würde der in Lösung vorliegende, quadratisch planare Nickelkomplex jedoch keine C_{2v} -Symmetrie besitzen. Die Beobachtungen waren jedoch erklärbar, sich die zwei denkbaren, gleichzeitig in Lösung vorliegenden Konformere von **97**, **97A** und **97B** auf der NMR-Zeitskala schnell ineinander umwandeln (siehe Abbildung 4.88).

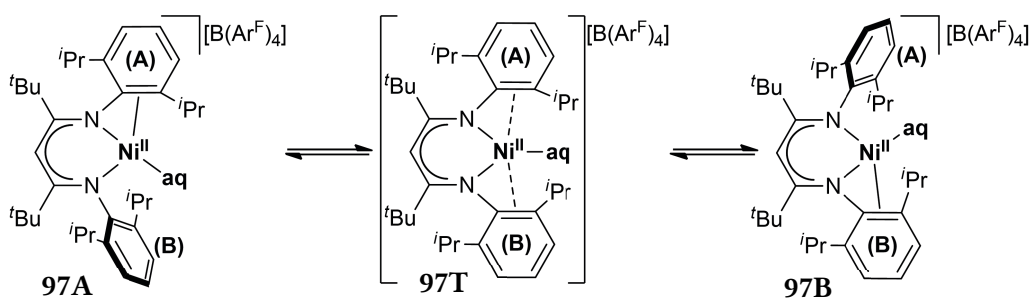


Abbildung 4.88 Mögliches Gleichgewicht zwischen den beiden Konformeren von **97**. Die beiden Spezies **97A** und **97B** könnten sich über den Übergangszustand **97T** ineinander umwandeln.

Dies könnte über den Übergangszustand **97T** geschehen und dazu führen, dass die Protonen von Ring (A) im Mittel die gleiche magnetische Umgebung wie die Protonen von Ring (B) erfahren, obwohl die Protonen von Ring (A) und Ring (B) magnetisch inäquivalent sind. Ein solcher dynamischer Prozess würde zudem erklären, warum den Wasserstoffatomen des Wasserliganden keine Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum von **97** zugeordnet werden konnte: Das Gleichgewicht zwischen **97A** und **97B** hätte eine stete Reorientierung des Wassermoleküls zur Folge, was zu einer Verbreiterung des entsprechenden Signals führen könnte. In zukünftigen Arbeiten könnten Tieftemperatur-NMR-Experimente diese Vermutung belegen.

Im Infrarotspektrum von **97** wurden neben den für den β -Diketiminatoliganden charakteristischen Signalen Banden für C-F- und B-C-Streckschwingungen des $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anions sowie Banden für die O-H-Schwingungen des Wasserliganden beobachtet. **97** ist schlecht in *n*-Hexan und sehr gut in DCM löslich. Mit THF reagiert **97** unter Abspaltung des Wasserliganden: Beim Lösen von **97** in THF-d_8 bildete sich – wie ^1H -NMR-spektroskopisch gezeigt werden konnte – ein Gemisch zweier Verbindungen. In Gegenwart von Molsieb (3 Å)

und in THF reagierte **97** sogar vollständig zum grünen THF-Nickel(II)-Komplex $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$, **99**. Das 1H -NMR-Spektrum von so dargestelltem **99** in THF- d_8 ist in Abbildung 4.89 gezeigt.

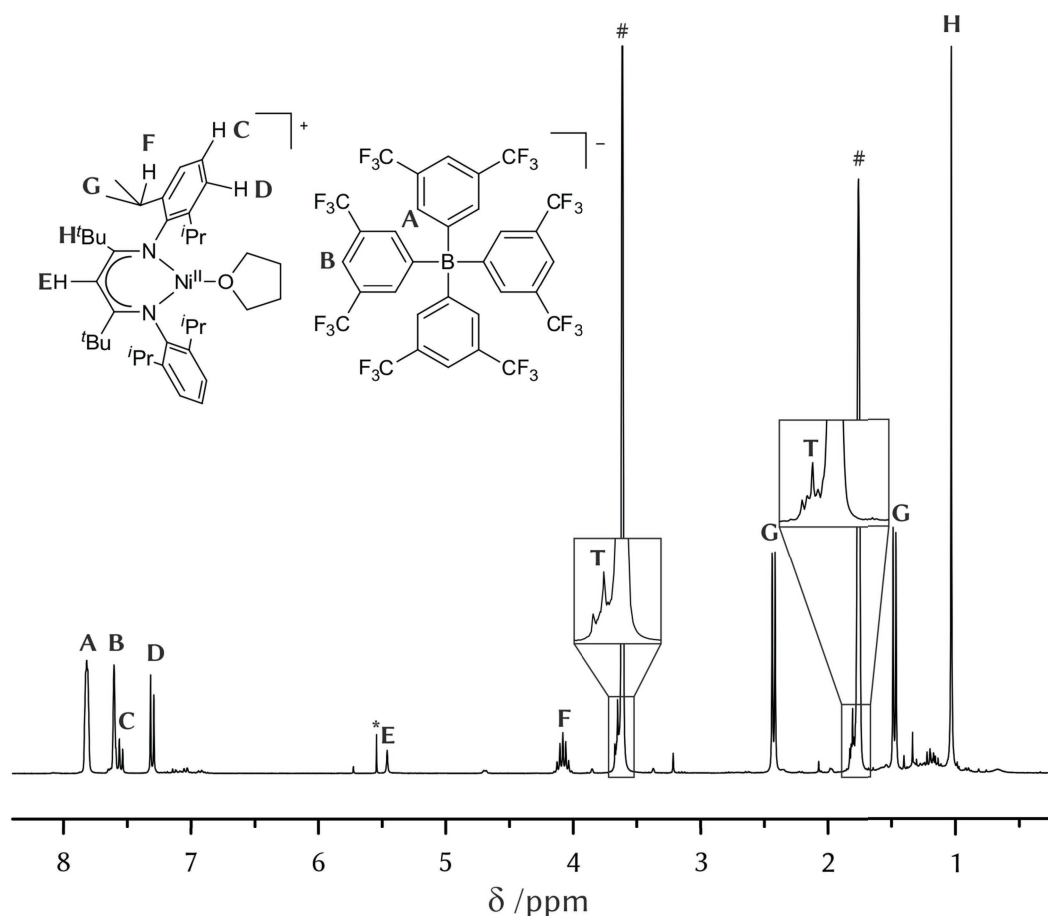


Abbildung 4.89 1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **99** in THF- d_8 . Die mit **A-H** gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den jeweiligen Atomgruppen des β -Diketiminatoliganden bzw. des Anions her. Mit # sind die Restprotonensignale von THF- d_8 und mit * die Signale der synthesebedingten Verunreinigung DCM gekennzeichnet. Die Signale von ungebundenem THF (**T**) überlagerten mit den Restprotonensignalen von THF- d_8 .

Auch **99** verhielt sich in Lösung diamagnetisch, was auf eine quadratisch-planare Koordinationsumgebung des Nickelions hindeutet (siehe oben). Die Aufspaltung der Resonanzen ließ zudem auf eine C_{2v} -Symmetrie des in Lösung vorliegenden Komplexes schließen. Ob dies wie bei **97** auf Koaleszenz oder auf die Anbindung von zwei THF-Liganden an das Nickelion zurückzuführen ist, wurde in THF- d_8 nicht abschließend bestimmt. Die Resonanzen des/der freigesetzten THF-Liganden überlagerten mit dem Restprotonensignal von THF- d_8 . Ursprünglich in **99** gebundenes THF wurde zügig gegen THF- d_8 ausgetauscht. Das 1H -NMR-Spektrum von **99** in DCM- d_2 ließ die Integration der den THF-Liganden zugeordneten Resonanzen zu, wobei sich herausstellte, dass lediglich ein THF-Molekül an das Nickelion gebunden war (siehe Abbildung 4.90).

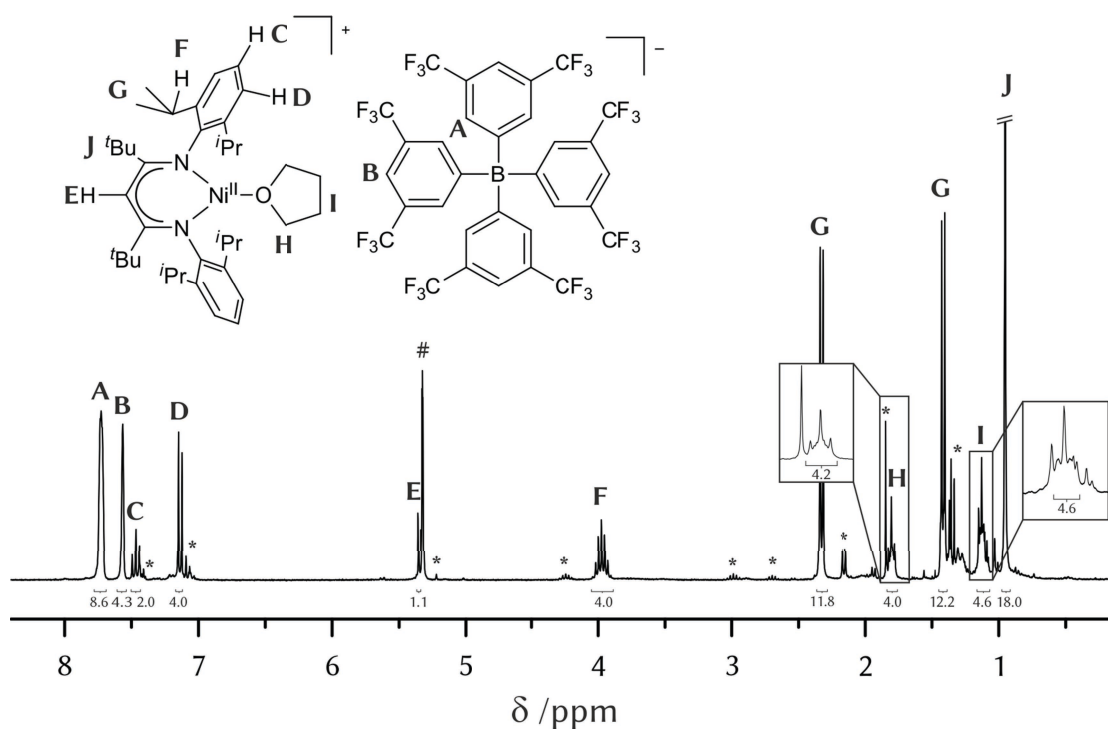


Abbildung 4.90 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **99** in DCM-d_2 . Die mit A-J gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den jeweiligen Atomgruppen des β -Diketiminatoliganden, des THF-Liganden bzw. des Anions her. Mit # sind die Restprotonensignale von DCM-d_2 und mit * die Resonanzen einer nicht identifizierten Verbindung, die reproduzierbar beim Lösen von **99** in DCM-d_2 beobachtet wurden, nicht aber für THF- d_8 -Lösungen, gekennzeichnet.

Die sich ergebende Reaktionsgleichung der Umsetzung von **97** mit THF unter Bildung von **99** ist in Abbildung 4.91 gezeigt.

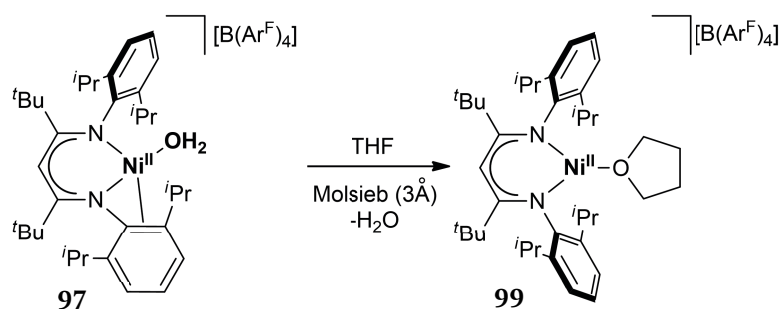


Abbildung 4.91 Reaktion von **97** mit THF. Durch Ligandenaustausch bildete sich der THF-Komplex **99**. Die Reaktion verlief in Gegenwart von Molsieb (3 Å) unter vollständigem Verbrauch von **97**.

99 ließ sich nicht direkt durch Reaktion von **20** und $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ darstellen – lediglich die eingesetzten Edukte wurden zurückgewonnen. Möglicherweise war die Bildung eines Komplexes $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-THF})(\mu\text{-Br})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **100**, in THF nicht möglich (siehe Abbildung 4.92).

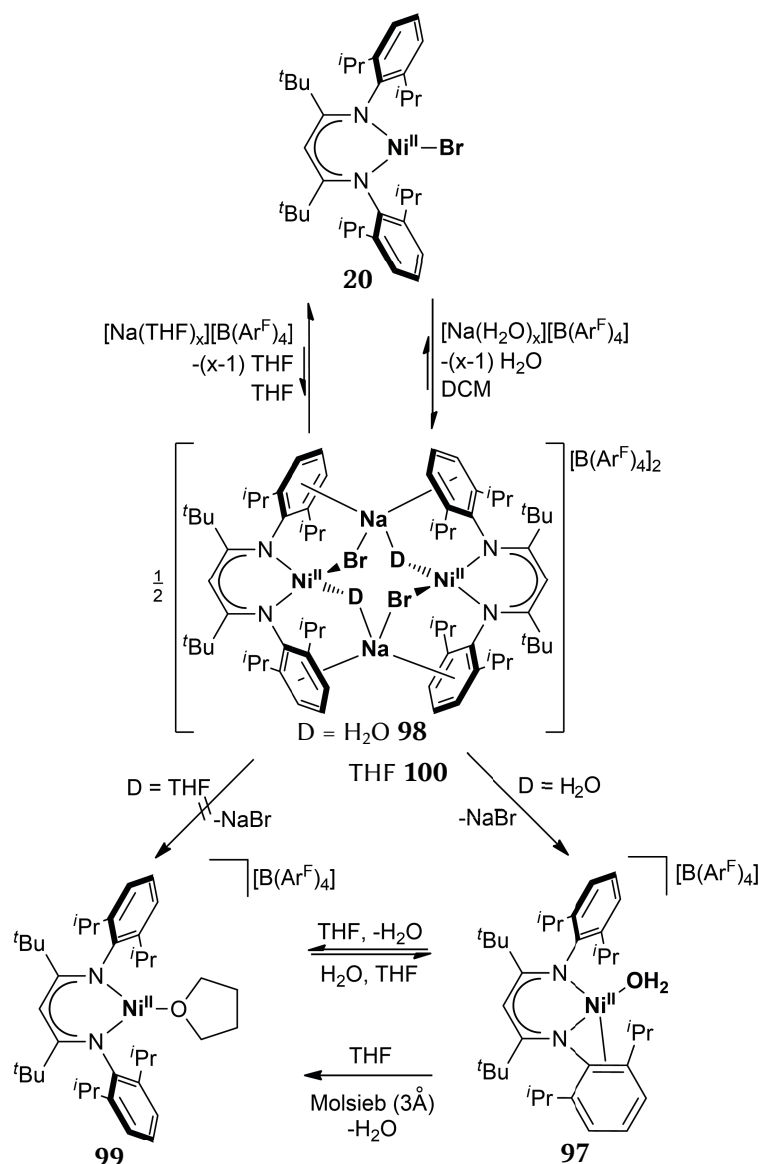


Abbildung 4.92 Postulierter Mechanismus der Reaktion von **20** mit $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in THF bzw. DCM. In THF wurden die Wasserliganden des $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ -Ions vermutlich zunächst unter Bildung von $[\text{Na}(\text{THF})_x]^+$ substituiert. Damit die Reaktion von $[\text{Na}(\text{THF})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ mit **20** zu **100** führt, wäre die Eliminierung von mehreren Molekülen THF erforderlich. In THF ist diese Reaktion vermutlich entropisch gehindert – ein mögliches Gleichgewicht läge aufseiten der Edukte. In DCM wurde das Natriumion dagegen nicht oder nur schwach durch DCM koordiniert. Es erfolgte vermutlich die Bildung von **98** unter Eliminierung von Wasser.

Bei der Reaktion von **20** und $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in THF als Lösemittel wurden vermutlich zunächst die Wasserliganden des $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x]^+$ -Kations ($x > 1$) durch THF-Liganden ersetzt. Das entstehende $[\text{Na}(\text{THF})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ -Salz ist als Vorläufer zum Aufbau von **100** vermutlich weniger gut geeignet, da die Natriumionen durch ihre elektrostatische Wechselwirkung mit den THF-Molekülen bereits abgesättigt sind, während dies bei der Umsetzung des $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ -Salzes in DCM nicht der Fall ist. Dagegen führte die Reaktion von **20** und $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in DCM zu **97**. Eine direkte Darstellung von **99** könnte dementsprechend wahrscheinlich durch Reaktion von **20** und $[\text{Na}(\text{THF})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ in DCM gelingen.

Die Wasser- bzw. THF-Liganden in **97** bzw. **99** waren fest gebunden und konnten nicht durch Lagerung bei erhöhten Temperaturen und vermindertem Druck entfernt werden.^{ss} Bei Lagerung von **97** in Dichlormethan in Gegenwart von Molsieb (3 Å) (in Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren), änderte sich jedoch die Farbe des Reaktionsgemisches von schwarz zu grün. Nach Filtration und Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde ein grünes Öl erhalten. Das ¹H-NMR-Spektrum einer Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan-d₂ wies auf die Bildung eines komplexen Produktgemisches, welches das Edukt jedoch nicht enthielt, hin. Vermutlich wurde der Wasserligand von **97** in Gegenwart von Molsieb (3 Å) tatsächlich entfernt, doch das entstandene Produkt war in DCM nicht stabil.

Bei **99** handelte es sich um eine sehr oxidationsempfindliche Verbindung: Wurde **99** in THF mit Oxidationsmitteln umgesetzt, kam es zu einer Polymerisation des Lösemittels. **99** wurde dabei aber nur teilweise verbraucht, wie die Ergebnisse einer ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse zeigten. In Abwesenheit von Oxidationsmitteln wurde auch beim mehrtägigen Erhitzen einer Lösung von **99** in THF keine Polymerisation des Lösemittels beobachtet.

Nachdem in diesem Abschnitt die Synthese von kationischen β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen in Gegenwart von Elektronenpaardonatoren beschrieben wurden, soll nachfolgend auf die Darstellung kationischer Nickelkomplexe mit neutralen Alkalimetallhalogenidliganden und deren Reaktionsverhalten eingegangen werden.

4.2.3 Synthese von Lewis-sauren β -Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen in Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren

Zur Synthese von Lewis-sauren Nickel(II)-Komplexen mit Natriumhalogenidliganden war wasserfreies Na[B(Ar^F)₄] erforderlich. Hierzu wurde käuflich erworbenes [Na(H₂O)_x][B(Ar^F)₄] zwei Tage lang unter vermindertem Druck bei 120 °C gelagert. Wurde **20** mit einem halben Äquivalent des so getrockneten Na[B(Ar^F)₄] umgesetzt, erfolgte zunächst die Bildung von [(L^{tBu}Ni^{II})₂(μ -Br)₂Na][B(Ar^F)₄], **101**. Bei Verwendung von 1.1 Äquivalenten Na[B(Ar^F)₄] wurde der Nickel(II)-Komplex [L^{tBu}Ni^{II}(μ ₃-Br)Na]₂[B(Ar^F)₄]₂, **102**, erhalten.

Sowohl **101** als auch **102** waren in DCM nicht stabil: Es kam zu Halogenaustauschreaktionen, die einer Isolierung der Reinverbindungen **101** bzw. **102** in Dichlormethan entgegen standen. Daher wurde die Synthese von [(L^{tBu}Ni^{II})₂(μ -Cl)₂Na][B(Ar^F)₄], **103**, bzw. [L^{tBu}Ni^{II}(μ ₃-Cl)Na]₂[B(Ar^F)₄]₂, **104**, ausgehend vom Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18** und wasserfreiem Na[B(Ar^F)₄] angestrebt. **18** war zuvor von HOLLAND et al. ausgehend von

^{ss} Wurde beispielsweise der grüne Feststoff **99** neun Tage lang bei 120 °C unter vermindertem Druck gelagert und der grüne Rückstand dann in DCM-d₂ aufgenommen, wurden bei einer anschließenden ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse des Rohproduktes lediglich die Resonanzen von **99** detektiert.

$[L^{tBu}Li(THF)]$ und Nickel(II)-Chlorid bei 66 °C in THF dargestellt und nach Aufarbeitung in einer Ausbeute von 66% erhalten worden.^[165] Im Rahmen dieser Arbeit konnte **18** auf diesem Wege jedoch nicht erhalten werden. Zur Darstellung von **18** wurde deshalb aus **20** zunächst der Fluorido-Komplex **76** erzeugt und dieser anschließend mit Chlortrimethylsilan umgesetzt (siehe Abschnitte 4.1.2.2 und 4.1.3).

Die Umsetzung von **18** mit 0.5 Äquivalenten wasserfreiem $Na[B(Ar^F)_4]$ in DCM führte nach Aufarbeitung einer Ausbeute von 84% zu **103** in Form eines grünen Pulvers. Durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **103** in Dichlormethan (19.2 mM) mit dem vierfachen Volumen *n*-Hexan konnten innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **103** ist in Abbildung 4.93 gezeigt.

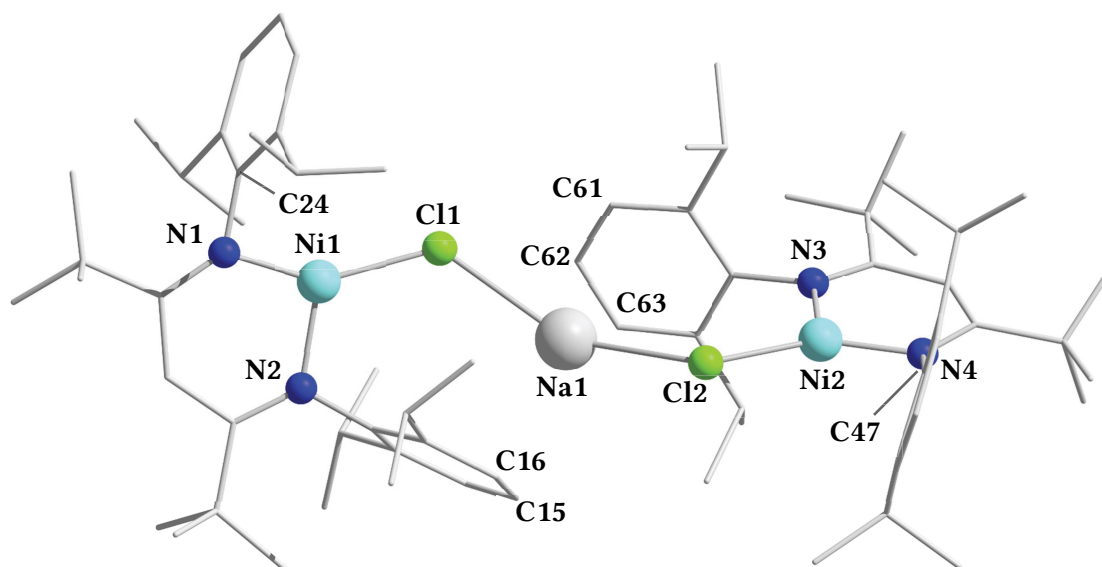


Abbildung 4.93 Molekülstruktur von **103** im Kristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden das Anion $[B(Ar^F)_4]^-$, ein halbes Lösemittelmolekül *n*-Hexan sowie die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å): Ni1–N1 1.769(4), Ni1–N2 1.849(3), Ni1–Cl1 2.1962(13), Ni1–C24 2.356(4), Ni2–N4 1.778(4), Ni2–N3 1.856(3), Ni2–Cl2 2.2080(13), Ni2–C47 2.299(4), Cl1–Na1 2.671(2), Cl2–Na1 2.662(2), Na1–C15 2.855(5), Na1–C16 2.934(5), Na1–C61 2.967(4), Na1–C62 2.825(4), Na1–C63 3.023(4). Ausgewählte Bindungswinkel (°): N1–Ni1–N2 96.94(16), N1–Ni1–Cl1 148.77(12), N2–Ni1–Cl1 114.28(11), N4–Ni2–N3 96.30(15), N4–Ni2–Cl2 149.95(11), N3–Ni2–Cl2 113.63(12), Cl2–Na1–Cl1 141.40(8).

In der Festkörperstruktur von **103** sind zwei $[L^{tBu}NiCl]$ -Fragmente durch ein Natriumion miteinander verknüpft, so dass sich insgesamt ein monokationischer Komplex ergibt. Die Nickelionen werden jeweils von einem Chloratom und zwei Stickstoffatomen des β -Diketiminatoliganden in einer verzerrt trigonal-planaren Geometrie umgeben (Summe der Bindungswinkel: Ni1 359.99(39)°, Ni2 359.88(38)°). Die Donoratome sind dabei T-förmig um die Nickelionen angeordnet, also andere als im Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18**, wo das Nickelion Y-förmig umgeben wird.^[165] So unterscheiden sich in **103** die N–Ni–Cl-Bindungswinkel (N1–Ni1–Cl1 148.77(12)° \neq N2–Ni1–Cl1 114.28(11)° und N4–Ni2–Cl2 149.95(11)° \neq N3–Ni2–

Cl2 113.63(12) °) sowie die N–Ni-Bindungslängen (Ni1–N1 1.769(4) Å ≠ Ni1–N2 1.849(3) Å und Ni2–N4 1.778(4) Å ≠ Ni2–N3 1.856(3) Å). Im Vergleich mit den N–Ni-Bindungslängen von Nickel(II)-Komplexen mit [L^{tBu}]-Liganden und trigonal-planar koordinierten Nickelionen liegen jene von **103** am unteren Ende des Erwartungsbereiches (1.766(2) Å–1.9288(18) Å).^[125,127,130,165,167,168,193,194] Sie ähneln jenen im Triflato-Nickel(II)-Komplex **88**, welcher die kürzesten bekannten Ni–N-Bindungslängen von β-Diketiminato-Nickel(II)-Komplexen besitzt (1.766(2) Å–1.854(3) Å).^[167] Die N–Ni–N-Bindungswinkel von **103** (N1–Ni1–N2 96.94(16) °, N4–Ni2–N3 96.30(15) °) sind ebenfalls vergleichsweise klein (95.36(10) °–99.71(12) °).^[125,127,130,165,167,168,193,194] Dies ist ungewöhnlich, da kürzere N–Ni-Bindungen eigentlich größere N–Ni–N-Bindungswinkel zur Folge haben sollten (siehe Abbildung 4.94 und Tabelle 4.6).^[165,167]

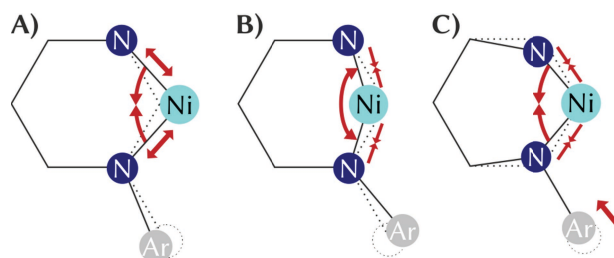


Abbildung 4.94 A) Vergrößerung der Ni–N-Bindungslängen bei Verkleinerung des N–Ni–N-Bindungswinkels, B) Verkleinerung der Ni–N-Bindungslängen bei Vergrößerung des N–Ni–N-Bindungswinkels, C) Stauchung des β-Diketiminatoliganden bei gleichzeitiger Verkleinerung der Ni–N-Bindungslängen und des N–Ni–N-Bindungswinkels. Resultat dieser Stauchung ist ein kürzerer Abstand zwischen dem Arylsubstituenten und dem Nickelion. Der gepunktete Ausgangszustand ist zugunsten der Anschaulichkeit hier idealisiert dargestellt.

Tabelle 4.6 Gegenüberstellung struktureller Parameter von Nickel(II)-Komplexen mit trigonal-planarem Koordinationsmotiv. Mit steigender N–Ni-Bindungslänge werden stumpfere N–Ni–N-Bindungswinkel gefunden. Die Parameter von **103** weichen von diesem Trend ab.

	103	88 ^[175]	18 ^[164]	76	85 ^[175]
Ni–N1 / Å	1.849(3), 1.856(3)	1.854(3)	1.815(3)	1.8835(13)	1.9288(18)
Ni–N2 / Å	1.769(4), 1.778(4)	1.766(2)	1.815(3)	1.8835(13)	1.8658(19)
N1–Ni–N2 / °	96.30(15), 96.94(16)	97.43(11)	97.3(2)	96.95(8)	96.37(7)

Generell ist zwar eine Stauchung des β-Diketiminatoliganden bei β-Diketiminato-Nickelkomplexen nicht ungewöhnlich,^[92,165] allerdings ist diese in **103** stärker ausgeprägt als bei anderen Nickel(II)-Komplexen mit [L^{tBu}]-Liganden. Damit einhergehend ist der Abstand zwischen dem Nickel- und Kohlenstoffatom eines N-Arylsubstituenten verringert. Der Ni–C-Abstand liegt weit unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien von 4.17 Å,^[201–203] nur wenig oberhalb der Summe der Atomradien von 2.18 Å^[228] (Ni1–C24 2.356(4) Å, Ni2–C47 2.299(4) Å), und ist zudem 0.24 Å kürzer als vergleichbare Abstände in anderen strukturell charakterisierten Nickel(II)-Komplexen mit dreifach koordinierten Nickelionen

(**18**: Ni–C = 2.535 Å, **85**: Ni–C \geq 2.638 Å, **76**: Ni–C = 2.688 Å).^[165,167] Er ist aber gleichzeitig 0.22 Å größer als jener, der im Wasser-Nickel(II)-Komplex **97** gefunden wird (**97**: Ni1–C1 2.080(4) Å, Ni2–C2 2.367(4) Å), wo das Nickelion klar von dem *N*-Arylsubstituenten koordiniert wird (siehe Abschnitt 4.2.2). In **103** wird also eine schwache Wechselwirkung zwischen den delokalisierten π -Molekülorbitalen des Arylsubstituenten und den d-Orbitalen des Nickelatoms ausgebildet, die wahrscheinlich durch die relativ hohe Lewis-Azidität der Nickelionen in **103** erklärt werden kann.

Die Nickel-Chlor-Bindungen in **103** sind im Vergleich mit jener des Chlorido-Nickel(II)-Komplexes **18** (Ni–Cl 2.137(2) Å) leicht verlängert (Ni1–Cl1 2.1962(13) Å, Ni2–Cl2 2.2080(13) Å).^[165] Dies könnte ein Indiz für eine Schwächung der Ni–Cl-Bindungen durch die gleichzeitige Wechselwirkung der beiden Chloridoliganden mit dem Natriumatom sein. Bei den $[L^{Me_2}]$ -Chlorido-Nickel(II)-Komplexen $[L^{Me_2}Ni^{II}(\mu^-Cl)_2Li(THF)_2]$ (**14**) und $[L^{Me_2}Ni^{II}]_2(\mu^-Cl)_2$ (**16**) sind die Ni–Cl-Bindungen zwar deutlich länger als diejenigen in **103** (2.2839(19) Å–2.3495(12) Å),^[164] doch dort sind die Nickelionen tetraedrisch umgeben. Zudem stoßen sich die gegenüberliegenden $[L^{Me_2}Ni^{II}]$ -Komplexfragmente in **16** stark ab, was zu einer Bindungsverlängerung führen könnte (siehe Abschnitt 4.1.1.3).^[164] Das Natriumion wird in **103** verzerrt tetraedrisch von den Chloridoliganden sowie je einem Arylsubstituenten einer $[L^{tBu}Ni^{II}]$ -Einheit koordiniert. Die C–Na-Abstände liegen zwischen 2.825(4) Å und 3.670(5) Å und unterscheiden sich stark voneinander, vermutlich weil die Kation- π -Wechselwirkung seitlich versetzt ist.^[182,186] Die Koordination an einem der beiden Arylsubstituenten ähnelt einem η^3 -Modus, bei dem ein *para*- und zwei *meta*-C-Atome dem Natriumatom am nächsten liegen (Na1–C61 2.967(4) Å, Na1–C62 2.825(4) Å, Na1–C63 3.023(4) Å). Zum anderen Arylsubstituenten erfolgt sie eher in einem η^2 -Modus (Na1–C15 2.855(5) Å, Na1–C16 2.934(5) Å), denn der Abstand zu einem der *meta*-Kohlenstoffatome ist signifikant größer (Na1–C14 3.166(5) Å). Die Na–Cl-Bindungslängen sind kürzer als die Summe der Ionenradien von 2.80 Å (Cl1–Na1 2.671(2) Å, Cl2–Na1 2.662(2) Å).^[39] Der ausgebildete $[NaCl_2Ar_2]$ -Tetraeder ist stark verzerrt: Der Cl1–Na1–Cl2-Bindungswinkel beträgt 141.40(8)°, und der Winkel zwischen den Schwerpunkten der C_2 - bzw. C_3 -Einheiten der Arylsubstituenten C_2 –Na– C_3 beträgt 133.5(8)°. Bei Cl1–Na–C2 101.8(2)° sowie Cl1–Na–C3 88.8(3)° sind die Abweichungen vom idealen Tetraederwinkel ebenfalls deutlich.

Das 1H -NMR-Spektrum von **103** ist in Abbildung 4.95 gezeigt. **103** verhielt sich in Lösung paramagnetisch, wie es für eine Nickel(II)-Verbindung mit trigonal planar oder tetraedrisch koordiniertem Nickelion typischerweise beobachtet wird (siehe Abschnitt 4.1.1.1).^[167] Die Zuordnungen der Protonenresonanzen von **103** wurden auf Basis der Integrationsverhältnisse getroffen. Das Verhältnis zwischen den Signalen, die dem $[L^{tBu}]$ -Liganden zugeordnet wurden, und jenen, die dem $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anion zugeordnet wurden, betrug 2:1, was im Einklang mit den

Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse stand. Anders als bei Mischungen von **102**, **106** und **104** (siehe oben) konnte im ^1H -NMR-Spektrum von aus dem Chlorido-Nickelkomplex **18** synthetisiertem **103** auch dem α -Methinproton eine Resonanz (**H**) mit einer Breite von etwa 1 ppm zugeordnet werden.

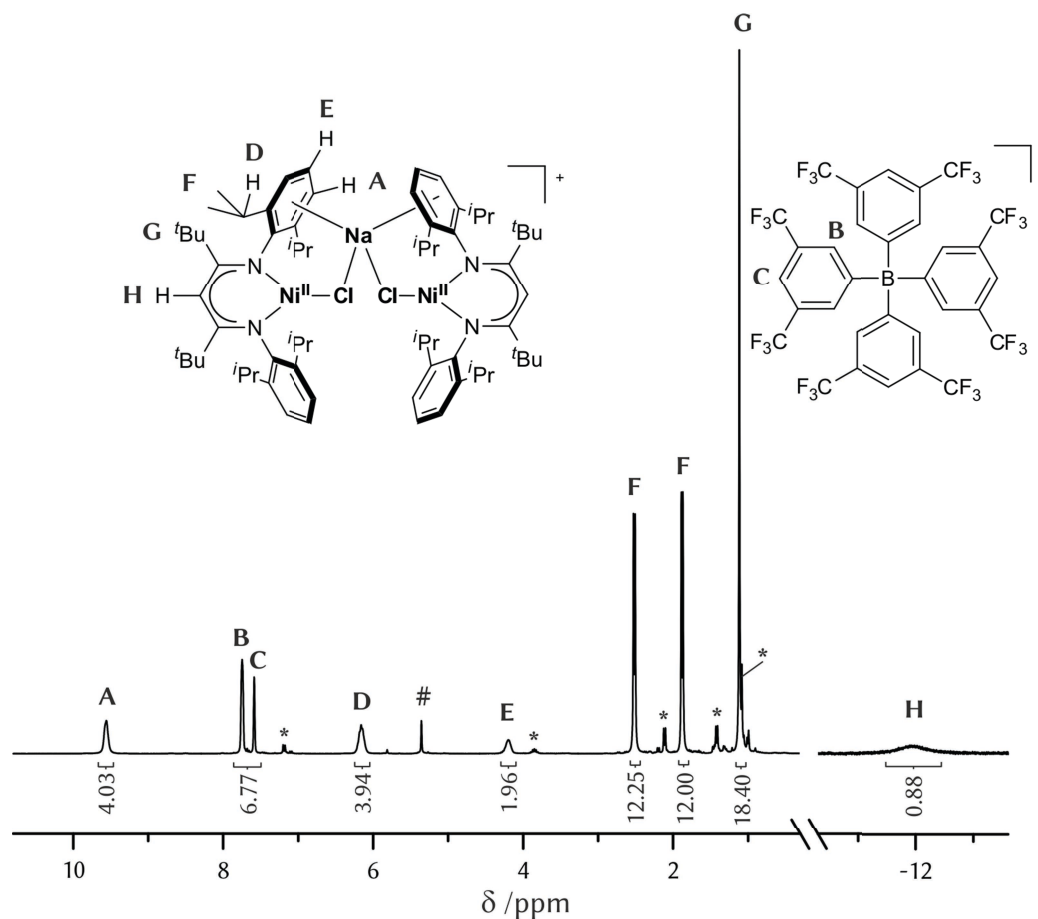


Abbildung 4.95 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **103** in DCM-d_2 . Die mit **A-H** gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden her. Mit # ist das Restprotonensignal von DCM-d_2 und mit * sind die Resonanzen einer Verunreinigung (ca. 5%) mit **97** gekennzeichnet. Der Bereich zwischen -10.3 und -13.6 ppm wurde um den Faktor 10 vergrößert.

Die Reaktion von **18** mit 1.1 Äquivalenten $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ führte in DCM zu **104**, das als grünes Pulver in einer Ausbeute von 85% isoliert werden konnte. Nach Übersichten einer konzentrierten Lösung von **104** in Dichlormethan (58 mM) mit dem neunfachen Volumen *n*-Hexan konnte durch langsames Abkühlen auf -30°C eine Produktmischung ausgefällt werden, die amorphes Pulver und Einkristalle enthielt. Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse zeigten jedoch, dass es sich bei den Einkristallen der Mischung um den monokationischen Nickelkomplex **103** und nicht um den dikationischen Komplex **104** handelte. Dass **104** dennoch das Primärprodukt der Reaktion vor dem Kristallisationsansatz darstellte, wurde aus folgenden Befunden abgeleitet: (1) Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen, die für DCM-d_2 -Lösungen des Produktes beobachtet wurden, waren um bis zu 3 ppm gegenüber jenen, die **103** zugeordnet worden waren, verschoben (siehe Abbildung 4.96, siehe Tabelle).

(2) Das Verhältnis der Resonanzen der $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen zu den Resonanzen des β -Diketiminatoliganden betrug 1:1, und nicht 2:1 wie es bei **103** der Fall war. (3) Im Verlauf von Reaktivitätsstudien wurden Komplexe strukturell charakterisiert, die ebenfalls ein Verhältnis von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}]:[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Verhältnis von 1:1 aufwiesen (siehe Abschnitt 4.2.5). (4) **103** und **104** wurden jeweils elementaranalytisch charakterisiert.

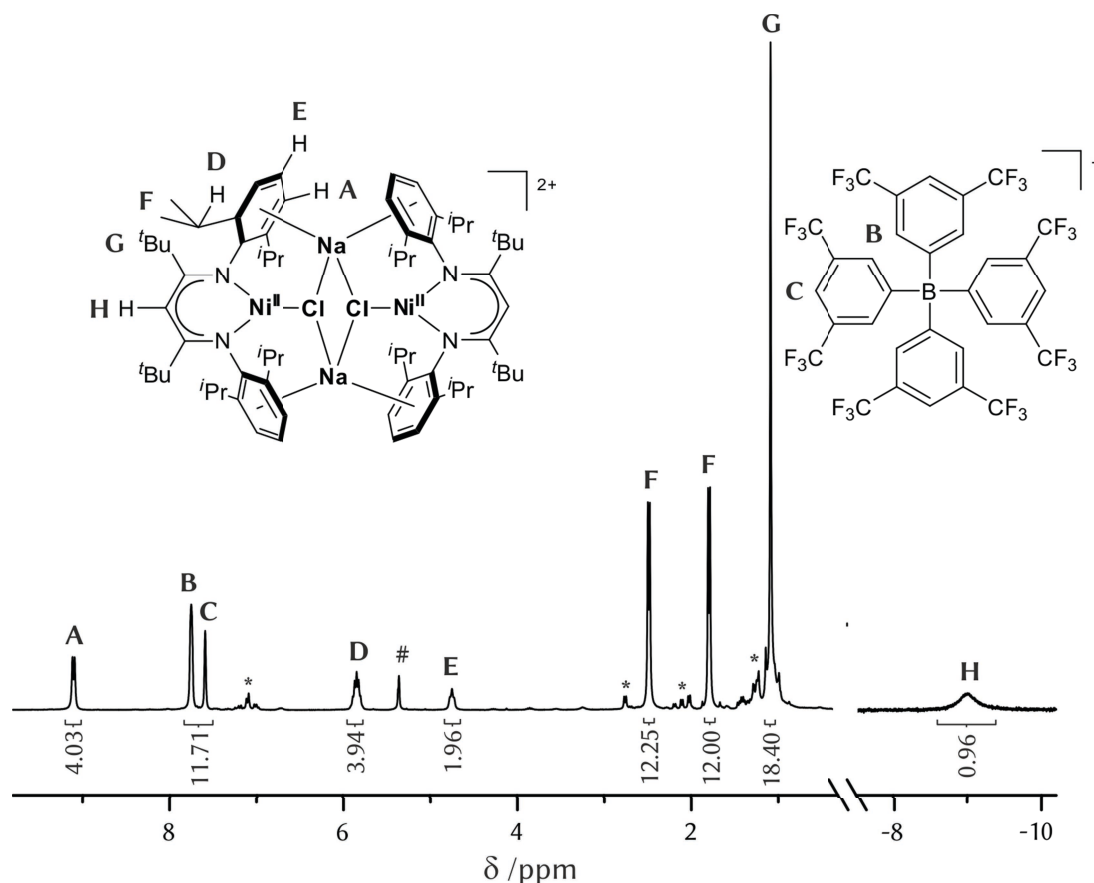


Abbildung 4.96 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **104** in DCM-d_2 . Die mit **A-H** gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden her. Mit # ist das Restprotonensignal von DCM-d_2 und mit * sind die Resonanzen einer nicht identifizierten Verunreinigung (< 5%) gekennzeichnet. Der Bereich zwischen -7.6 und -10.1 ppm wurde um den Faktor 10 vergrößert.

Tabelle 4.7 Vergleich der chemischen Verschiebungen der **103** bzw. **104** zugeordneten Resonanzen. Die Zuordnungen (A-H) der jeweiligen Signale sind Abbildung 4.107 bzw. Abbildung 4.108 zu entnehmen.

δ /ppm (Zuordnung)	^mAr (A)	$\text{H}(\text{CMe}_2)$ (D)	^pAr (E)	Me_2CH (F)	Me_2CH (F)	^tBu (G)	$\alpha\text{-HC}$ (H)
103	9.5	6.1	4.2	2.5	1.8	1.1	-11.9
104	9.1	5.8	4.7	2.4	1.7	1.0	-9.0

Die Zuordnungen der Protonenresonanzen von **104** wurden auf Basis der Integrationsverhältnisse getroffen und durch eine $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Analyse bestätigt.

Um das Redoxverhalten von **104** näher zu beleuchten, wurden cyclovoltammetrische Untersuchungen durchgeführt. Im Cyclovoltammogramm einer DCM-Lösung von **104**, Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat (TBAP, 0.1 M) und Ferrocen (Fc) als Referenz wurden zwischen -2.1 V und 1.9 V ein quasi-reversibles Redoxereignis und zwei irreversible Redoxereignisse identifiziert (siehe Abbildung 4.97).

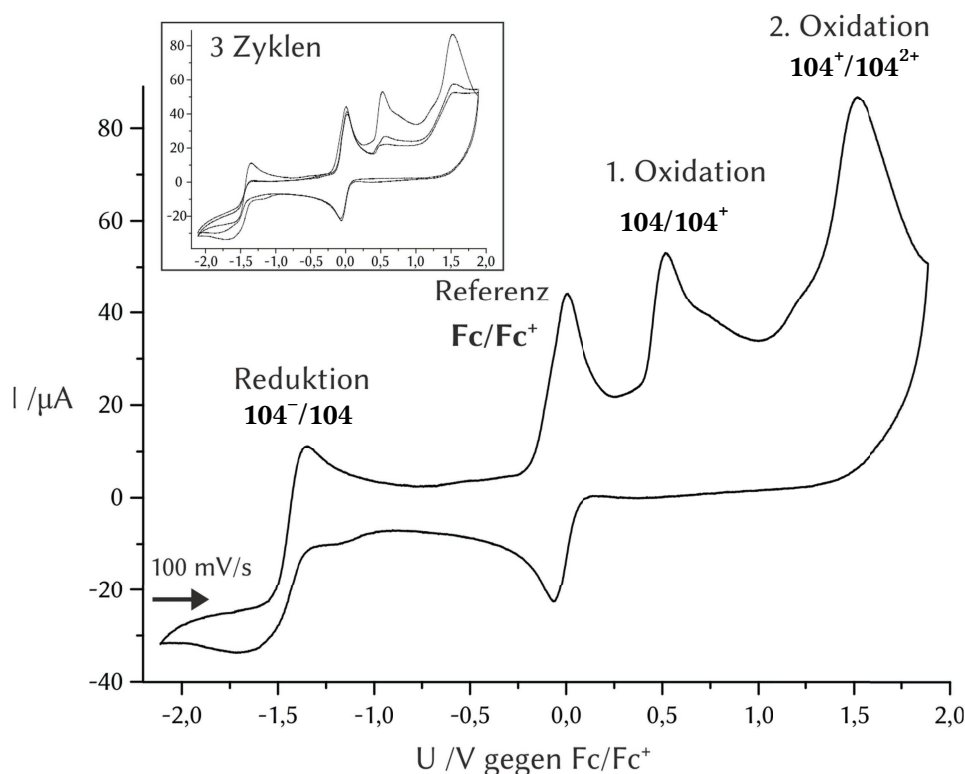


Abbildung 4.97 Cyclovoltammogramm einer DCM-Lösung von **104** (2 mM), TBAP (0.1 M) und Ferrocen (Fc) als Referenz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s im Bereich zwischen -2.1 bis 1.9 V. Gezeigt ist der erste von drei Zyklen. Die Reduktion von **104** zu **104⁻** war quasi-reversibel ($E_{1/2} = -1.40$ V, $\Delta E_p = 125$ mV). Die Oxidation zu **104⁺** (1. Oxidation) bzw. zu **104²⁺** (2. Oxidation) war irreversibel ($E_{1/2} = +0.48$ V, $\Delta E_p = 132$ mV, bzw. $E_{pa} = +1.52$ V).

Wurde die 2. Oxidation nicht durchlaufen, zum Beispiel bei Untersuchungen zwischen -2.1 und 1.1 V, wurde die erste Oxidation von **104** zu **104⁺** quasi-reversibel. Die drei beobachteten Redoxereignisse wurden (1) der Reduktion von **104** zu **104⁻** ($E_{1/2} = -1.40$ V, $\Delta E_p = 125$ mV, 400 mV/s), (2) der ersten Oxidation von **104** zu **104⁺** ($E_{1/2} = +0.48$ V, $\Delta E_p = 187$ mV, 400 mV/s) sowie (3) der zweiten Oxidation zu **104²⁺** (irreversibel, $E_{pa} = +1.52$ V) zugeordnet. Da unwahrscheinlich ist, dass die $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anionen in **104** Redoxreaktionen eingehen, wurde geschlossen, dass die beobachteten Redoxereignisse das Nickelkomplexbildung von **104** betreffen.^[225,226] Demzufolge entstand also bei der ersten Oxidation vermutlich der dreifach und bei der zweiten Oxidation der vierfach kationische Komplex $[(L^{tBu}Ni)_2(\mu-Cl)_2Na_2]^{n+}$, **104⁽ⁿ⁻²⁾⁺** ($n = 3, 4$). **104²⁺** sollte aufgrund seiner vierfachen Ladung stärker Lewis-sauer bzw. elektrophil sein als **104⁺** bzw. **104**. Vor dem Hintergrund, dass bereits das Bromido-Derivat von **104**, der Komplex $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Br)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**102**), mit Dichlormethan reagiert, erscheint es

wahrscheinlich, dass $\mathbf{104}^{2+}$ wesentlich reaktiver gegenüber dem verwendeten Lösemittel DCM ist. Insofern ist verständlich, dass nach der Bildung von $\mathbf{104}^{2+}$ die elektrochemische Rückreaktion zu $\mathbf{104}^+$ nicht mehr möglich war (siehe Abbildung 4.97).^[232–234]

Bei einer separaten Analyse wurde zwischen -1.9 und -0.8 V ein quasi-reversibles Redoxereignis bei -1.40 V ($\Delta E_p = 125$ mV) gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV/s beobachtet, das der Reduktion von $\mathbf{104}$ zu $\mathbf{104}^-$ zugeordnet wurde (siehe Abbildung 4.98). Bei $\mathbf{104}^-$ handelt es sich vermutlich um einen gemischtvalenten Komplex. Das Halbelektrodenpotential lag im dafür zu erwartenden Bereich: So besaß der Thiophenolato-Nickel(II)-Komplex **85** in THF ein Halbstufenpotential von -1.40 V für dessen Reduktion zu $\mathbf{85}^-$ wie Ergebnisse von HORN zeigten.^[127,167] Auch die von ITOH und Mitarbeitern in THF bestimmten Halbelektrodenpotentiale für das Redoxpaar $\text{Ni}^{\text{I}}/\text{Ni}^{\text{II}}$ in Nickelkomplexen mit unterschiedlich substituiertem β -Diketiminatoliganden lagen in einem Bereich zwischen -2.16 V und -1.28 V.^[107] Das Halbstufenpotential von $\mathbf{104}$ lag zwischen den Potentialen der α -Cyanido- und α -Nitro-*N,N*-bisphenyldiketiminato-Nickel(II)-Komplexe $[(\text{L}^{\text{CN}})_2\text{Ni}]$ bzw. $[(\text{L}^{\text{NO}_2})_2\text{Ni}]$: $E_{1/2}[(\text{L}^{\text{CN}})_2\text{Ni}] = -1.64$ V $< E_{1/2}(\mathbf{104}) < E_{1/2}[(\text{L}^{\text{NO}_2})_2\text{Ni}] = -1.28$ V (siehe Abschnitt 2.1.2).^[107] Hinweise auf die Reduktion von $\mathbf{104}^-$ zu $\mathbf{104}^{2-}$ wurden bis zu einem Potential von -2.1 V nicht erhalten. Bei der Reduktion von $\mathbf{104}$ zu $\mathbf{104}^-$ zeigte das Verhältnis der

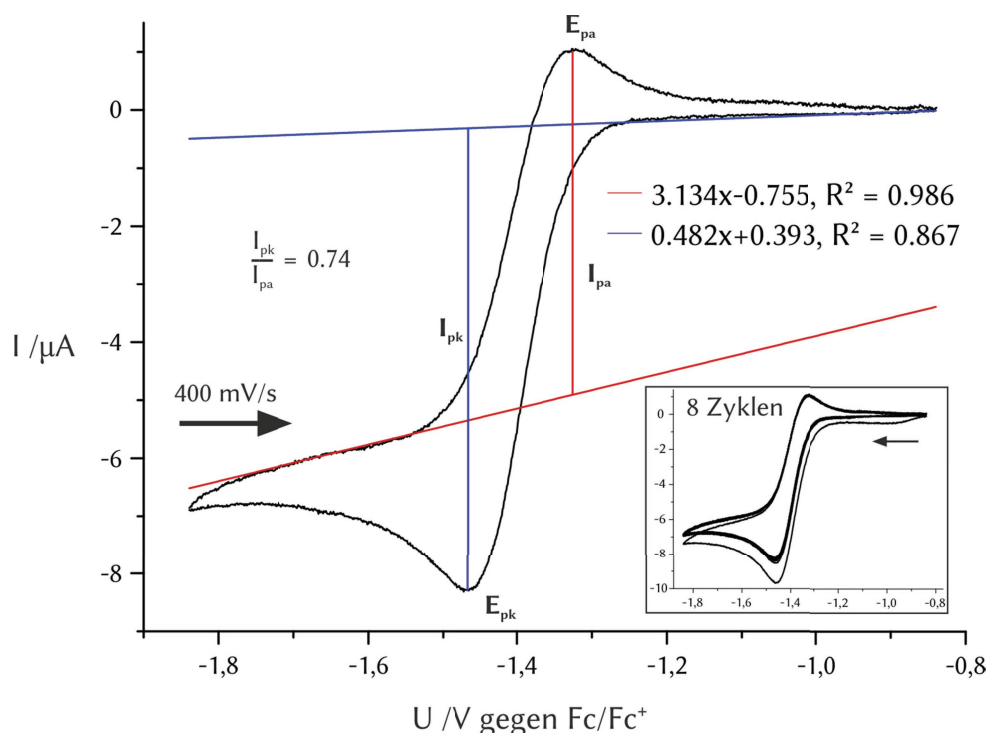


Abbildung 4.98 Cyclovoltammogramm einer DCM-Lösung von **104** (2 mM), TBAP (0.1 M) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV/s im Bereich zwischen -1.9 bis -0.8 V. Gezeigt ist der dritte Zyklus (im Einschub sind alle acht Zyklen gezeigt). Dargestellt in rot bzw. blau sind die linearen Anpassungen zur Bestimmung des Spitzenstromes des entsprechenden Signals. Es wurde ein quasi-reversibles Redoxereignis bei -1.40 V ($\Delta E_p = 125$ mV) gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) beobachtet. Das Verhältnis der Spitzenströme (I_{pk} und I_{pa}) von 0.74 zeigt, dass die entstandene reduzierte Spezies unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist, so dass die elektrochemische Oxidation zurück zu **104** nur teilweise gelang. Mit E_{pk} und E_{pa} sind das kathodische und das anodische Spitzenpotential gekennzeichnet.

Spitzenströme ($I_{pa}/I_{pk} = 0.74$), dass die entstandene reduzierte Spezies **104**⁻ unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist, so dass die elektrochemische Oxidation zurück zu **104** nur teilweise gelang.^{tt, [232,233]}

Die 1. Oxidation von **104** wurde ebenfalls separat untersucht (siehe Abbildung 4.99). Es wurde ein quasi-reversibles Redoxereignis bei +0.48 V ($\Delta E_p = 187$ mV) gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV/s beobachtet. In den folgenden Zyklen erhöhte sich ΔE_p , was auf eine chemische Reaktion von **104**⁺ zurückgeführt werden könnte.^[232,233] Das Halbstufenpotential war vergleichbar mit Potentialen, die ITOH und Mitarbeiter für die Einelektronenoxidation von homoleptischen Nickel(II)-Komplexen bestimmt haben (siehe Abschnitt 2.1.2).^[107] Es lag zwischen den für die homoleptischen α -Bromido- und α -Cyanido-*N,N*-bisphenyldiketiminato-Nickel(II)-Komplexe beobachteten Potentialen $E_{1/2}([L^{Br}]_2Ni) = 0.27$ V < $E_{1/2}(\mathbf{104})$ < $E_{1/2}([L^{CN}]_2Ni) = 0.70$ V. ITOH und Mitarbeiter wiesen nach,

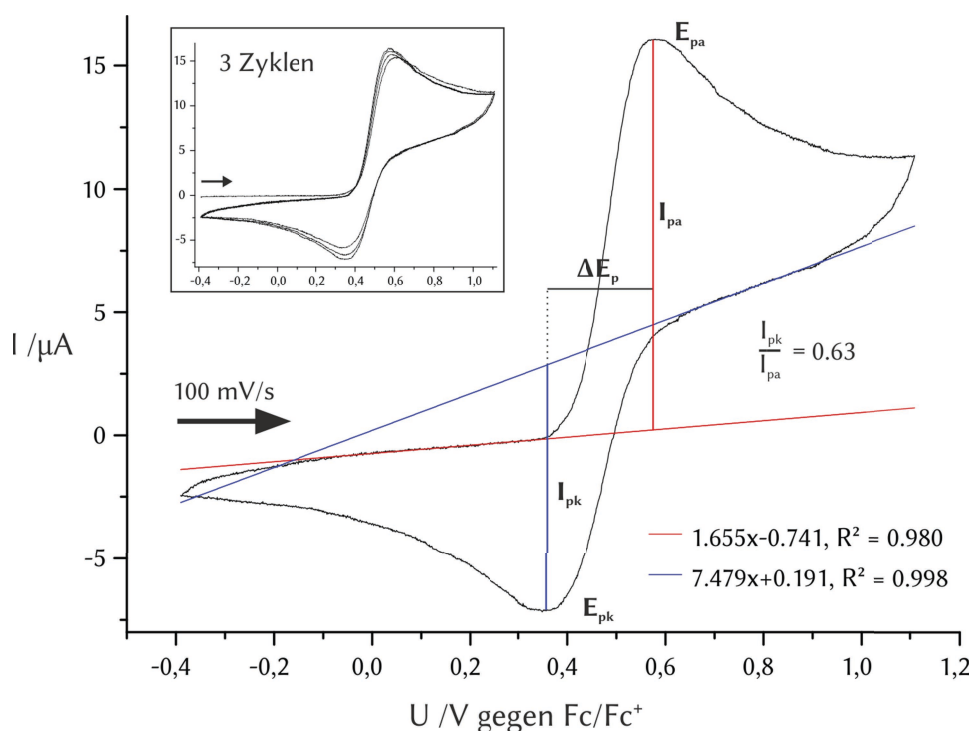


Abbildung 4.99 Cyclovoltammogramm einer DCM-Lösung von **104** (2 mM), TBAP (0.1 M) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 400 mV/s im Bereich zwischen -0.4 und 1.1 V. Gezeigt (schwarz) ist der dritte Zyklus der cyclovoltametrischen Analyse. Im Einschub sind die ersten drei Zyklen abgebildet. Dargestellt in rot bzw. blau sind die linearen Anpassungen zur Bestimmung des Spitzenstromes des entsprechenden Peaks. Es wurde ein quasi-reversibles Redoxereignis bei +0.48 V gegen Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) beobachtet. Das Verhältnis der Spitzenströme (I_{pk} und I_{pa}) von 6.3:10 zeigt, dass die entstandene oxidierte Spezies unter den gewählten Bedingungen nicht stabil ist, so dass die elektrochemische Reduktion zurück zu **104** nur teilweise gelang. Mit E_{pk} und E_{pa} sowie ΔE_p sind das kathodische und das anodische Potential sowie deren Differenz gekennzeichnet.

^{tt} Im Falle von reversiblen Redoxprozessen existiert ein lineares Verhältnis zwischen dem Spitzenstrom und der Konzentration des Reaktanden der untersuchten Lösung. Hier handelt es sich um einen quasi-reversibles Redoxereignis. Es ist daher lediglich zulässig, den Spitzenstrom qualitativ als Maß für die Konzentration der jeweiligen Verbindungen zu verwenden.^[232]

dass die Oxidation dieser homoleptischen Komplexe ligandenbasiert verläuft und die positive Ladung über die beiden β -Diketiminatoliganden in $[\text{L}_2\text{Ni}]^+$ delokalisiert ist. Das oxidierte Produkt war also am besten als $[(\text{L}^{-\frac{1}{2}})_2\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ zu formulieren. Ob dies so auf $\mathbf{104}^+$ übertragen werden kann, ist unklar. Die Kooperation der β -Diketiminatoliganden wurde in $[(\text{L}^{-\frac{1}{2}})_2\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ vermutlich über π - π -Stacking-Wechselwirkungen der *N*-Phenylsubstituenten vermittelt.^[107] Dagegen tragen die β -Diketiminatoliganden in $\mathbf{104}$ an den *N*-Arylsubstituenten raumgreifende *iso*-Propylsubstituenten, die einen hinreichenden Kontakt der delokalisierten π -Molekülorbitale in $\mathbf{104}^+$ erschweren sollten; und auch unabhängig davon sind sie in der Struktur, die für $\mathbf{104}$ vorausgesagt wurde, räumlich stärker voneinander getrennt. Ein direkter Kooperationspfad für die Wechselwirkung der zwei β -Diketiminatoliganden in $\mathbf{104}^+$ könnte folglich nur über die Natriumionen führen, die an beide Liganden koordinieren. Dass es eine solche Wechselwirkung gibt, ist jedoch wahrscheinlich, da die Lokalisierung eines ungepaarten Elektrons auf nur einem Liganden vermutlich zu irreversiblen Folgereaktionen führen würde.

Bei der Oxidation von $\mathbf{104}$ zu $\mathbf{104}^+$ war die Differenz von E_{pk} und E_{pa} (kathodisches bzw. anodisches Spitzenpotential) ΔE_{p} abhängig von der Vorschubgeschwindigkeit, aber unabhängig von der Analytkonzentration.^{uu} Die berechneten Spitzenströme I_{pa} und I_{pk} unterschieden sich ($I_{\text{pk}}/I_{\text{pa}} = 0.62$). Daraus ließ sich ableiten, dass $\mathbf{104}^+$ nach seiner Generierung unter den beschriebenen Bedingungen eine chemische Reaktion eingeht, die die Konzentration der zur Reduktion verfügbaren Spezies verringert. Denkbar ist beispielsweise eine Reaktion mit DCM, TBAF oder eine ligandradikalbasierte Reaktion.

Wie eingangs erwähnt, wurden bei der Reaktion von $\mathbf{20}$ mit getrockneten $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ Halogenaustauschreaktionen beobachtet, die die Isolierung der Reinverbindungen $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2\text{Na}][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ ($\mathbf{101}$) bzw. $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Br})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ ($\mathbf{102}$) verhinderten. In Lösungen von $\mathbf{101}$ lagen in DCM Mischungen von $\mathbf{101}$ und den teilweise bzw. vollständig chlorierten Nickel(II)-Derivaten $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})(\mu\text{-Cl})\text{Na}][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$, $\mathbf{105}$, sowie $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ ($\mathbf{103}$) vor. In Lösungen von $\mathbf{102}$ in DCM wurden Mischungen aus $\mathbf{102}$ und dem Bromidochlorido-Derivat $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}_2(\mu_3\text{-Br})\text{Ni}^{\text{II}}\text{L}^{\text{tBu}}][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, $\mathbf{106}$, sowie dem Dichlorido-Derivat $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ ($\mathbf{104}$) gebildet. Ein denkbare Derivat der Halogenaustauschreaktionen ausgehend von $\mathbf{102}$ wäre der Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-D})(\mu\text{-X})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, $\mathbf{107}^{\text{D2X2}}$ (D = DCM, X = Br, Cl), in dem die Nickelionen vermutlich tetraedrisch koordiniert sind, und der über σ -Bindungsmetathese,^[235] Lewis-säurekatalysierte Finkelsteinreaktionen^[236] oder radikalische Dehalogenierungen^[237] weiterreagieren könnte. Das ^1H -NMR-Spektrum, das 36 Stunden nach Beginn der Reaktion von

^{uu} Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s betrug ΔE_{p} 132 mV (nicht gezeigt), bei 400 mV/s 183 mV im ersten Zyklus. Bei halbiertem Analytkonzentration wurden vergleichbare Werte erhalten ($\Delta E_{\text{p}}(100 \text{ mV/s}) = 128 \text{ mV}$). Die Änderung von ΔE_{p} konnte also nicht auf die mangelhafte Kompensation des Lösungswiderstandes R_{u} zurückgeführt werden.^[232]

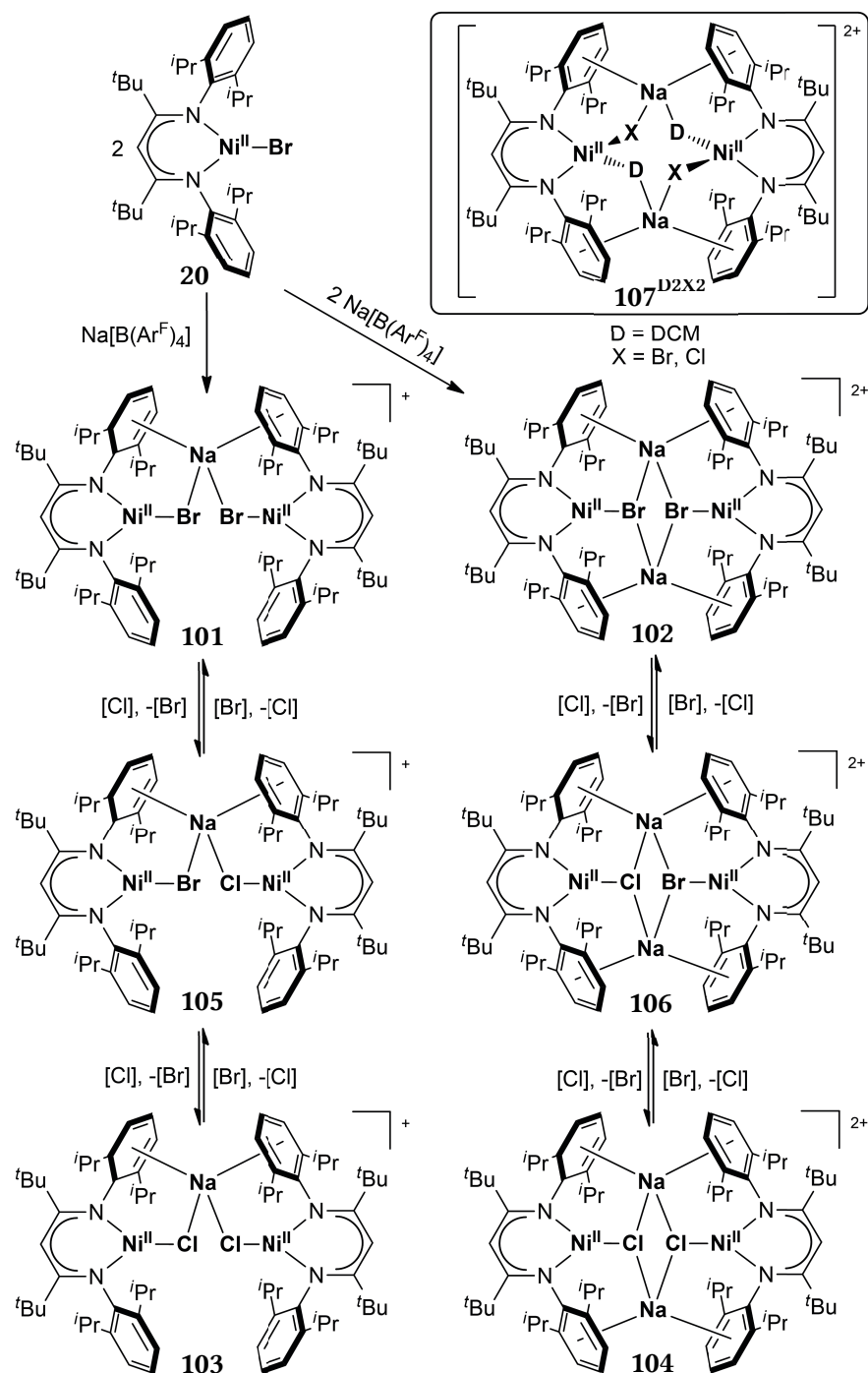


Abbildung 4.100 Bildung der Lewis-sauren Nickel(II)-Komplexe **101** und **102**. Halogenaustauschreaktionen führten zu **105** und **103** bzw. **106** und **104**. Im Einschub ist das mögliche Intermediat **107**^{D2X2}, dargestellt. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind die $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Ionen nicht gezeigt.

20 mit getrockneten $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ erhalten wurde, ist in Abbildung 4.101 dargestellt. Die Mischung aus **102**, **104** und **106** verhielt sich in DCM-d_2 paramagnetisch (siehe auch Abschnitt 4.1.1.1).

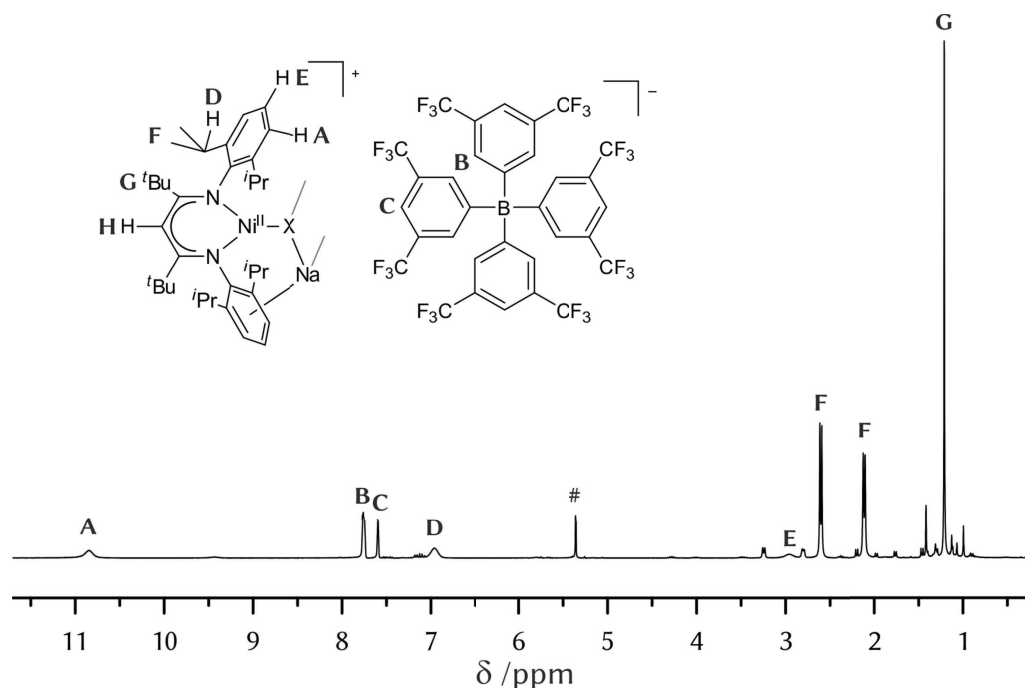


Abbildung 4.101 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **102** in DCM-d_2 nach 36-stündigem Kontakt mit DCM. Es liegt eine Mischung aus **102**, **104** und **106** vor. Die mit A-G gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den jeweiligen Atomgruppen des β -Diketiminatoliganden bzw. des Anions her. Dem mit H gekennzeichneten Proton konnte keine Resonanz zugeordnet werden. Mit # ist das Restprotonensignal von DCM-d_2 gekennzeichnet.

Für eine Mischung aus **102**, **104** und **106** wurde in DCM-d_2 nur ein einziger Signalsatz beobachtet, der gegenüber reinem **104** um bis zu 2 ppm verschoben war. Zusätzlich kam es zu einer Signalverbreiterung der Resonanzen, die den Methinprotonen der *iso*-Propyl-Gruppen, den *meta*- sowie den *para*-Arylprotonen des β -Diketiminatoliganden zuzuordnen waren. Dem α -Rückgratproton konnte keine Resonanz zugeordnet werden, was vermutlich ebenfalls eine Folge der Signalverbreiterung war. Das Verhältnis von **102**, **104** und **106** zueinander beeinflusste die chemischen Verschiebungen der als gewichtete Gesamtsignale detektierten Protonenresonanzen. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen von Mischungen aus **102**, **106** und **104** waren in DCM-d_2 vermutlich deshalb abhängig vom Chlorierungsgrad.

Um zu belegen, dass es sich bei den beobachteten Signalen tatsächlich um die gewichteten Gesamtsignale von Mischungen von **102**, **106** und **104** handelte, wurde auf Basis nachstehender Annahmen THF zur Mischung gegeben: Im Abschnitt 4.2.2 wurde gezeigt, dass die Synthese des THF-Nickel(II)-Komplexes **99** aus **20** in THF nicht direkt möglich war. Es wurde vermutet, dass das Intermediat $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})(\mu\text{-THF})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**100**) in THF nicht generiert werden kann, da die Koordination des Natriumatoms von $[\text{Na}(\text{THF})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ ($x > 1$) an den Arylsubstituenten von **20** die Eliminierung eines oder mehrerer THF-Liganden erforderte. Diese Reaktion war in THF entropisch jedoch nicht begünstigt (siehe Abbildung 4.92). Ausgehend von **102**, **104** bzw. **106** und THF sollte der Nickel(II)-Komplex **107**^{D2X2} (D = THF, X = Cl, Br) jedoch zugänglich sein. Dieser könnte anschließend in Gegenwart eines Überschusses THF zu **18**, **20** bzw. **99** weiterreagieren (siehe Abbildung 4.102).

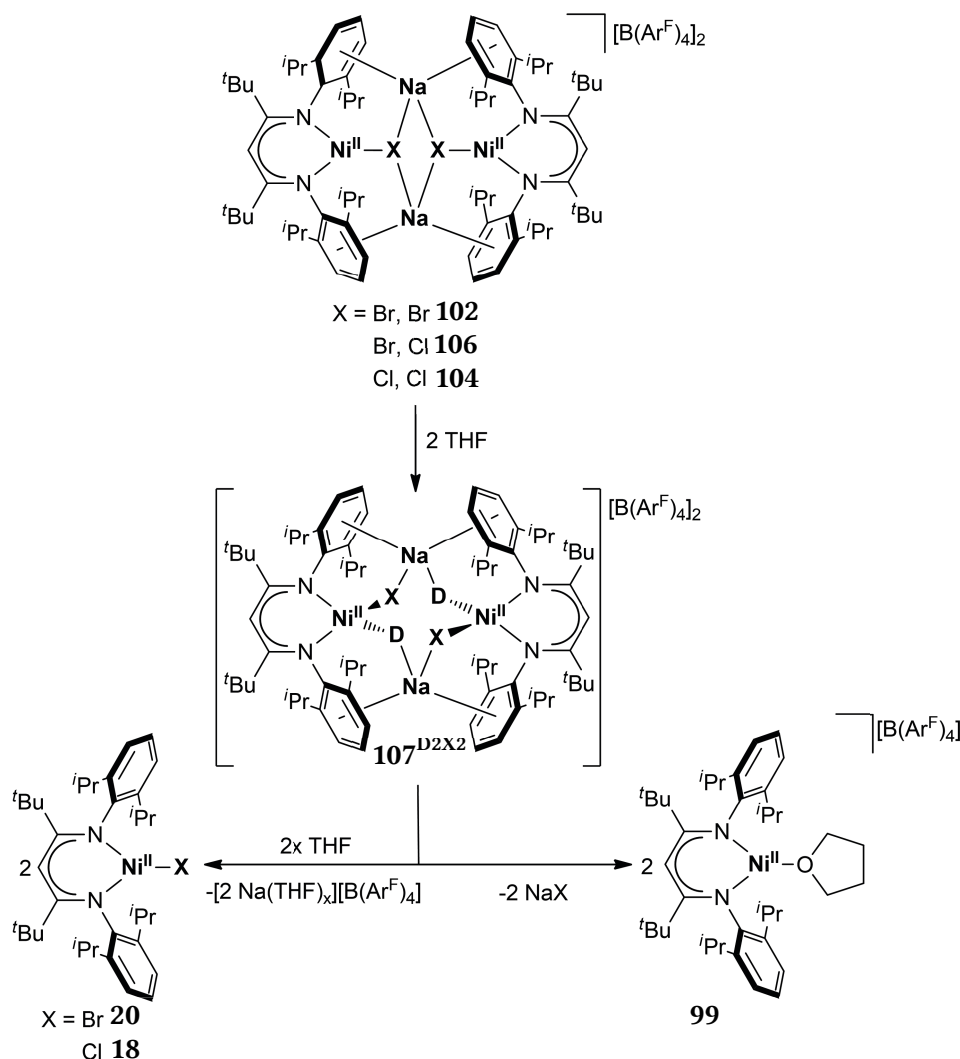
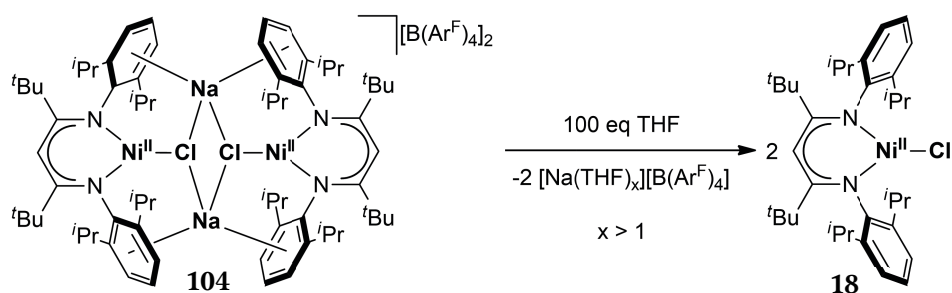


Abbildung 4.102 Vermuteter Verlauf der Reaktion einer Mischung aus **102**, **104** und **106** mit drei Äquivalenten THF. Zunächst wurde vermutlich $\mathbf{107}^{\text{THF}2\text{X}2}$ gebildet. $\mathbf{107}^{\text{THF}2\text{X}2}$ reagierte abhängig von der THF-Konzentration unter Eliminierung von NaX zu **99** oder unter Eliminierung von $[\text{Na}(\text{THF})_x][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ zu **18** bzw. **20**.

Tatsächlich führte die Reaktion einer nach vier Stunden erhaltenen Mischung aus **102**, **104** und **106** mit drei Äquivalenten THF in DCM-d_2 zu **18**, **20** und **99**. Die Verbindungen wurden in einem Verhältnis von 6:1:9 erhalten. Das nach Reaktion mit THF aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abschnitt 8.2.8 in Abbildung 8.8 gezeigt.

Um die Hypothese der Reaktivität von **104** gegenüber THF weiter zu untermauern, wurden 100 Äquivalente THF zu einer Lösung von **104** in DCM-d_2 gegeben. Das Gemisch wurde anschließend $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch analysiert (siehe Abbildung 8.9 in Abschnitt 8.2.9). Alleiniges Produkt dieser Reaktion war **18**; **99** wurde nicht nachgewiesen (siehe Abbildung 4.103).

Abbildung 4.103 Reaktion von **104** und THF. Es bildete sich nahezu quantitativ **18**.

4.2.4 Aktivierung von kleinen fluorhaltigen Molekülen an **99** und **104**

Nach der erfolgreichen Darstellung der Lewis-sauren Nickel(II)-Komplexe **99** und **104** wurde ihr Reaktionsverhalten gegenüber Molekülen mit C–F-, N–F- und S–F-Bindungen untersucht.

In DCM- d_2 wurden bei den Reaktionen von **99** bzw. **104** mit NF_3 bzw. Fluorbenzol oder Phenylschwefelpentafluorid Produkte gebildet, die anschließend nach Kontakt mit Triethylsilan Fluortriethylsilan freisetzten, wie die Ergebnisse ^{19}F -NMR-spektroskopischer Analysen zeigten (siehe Abbildung 4.104). Die metallhaltigen Primärprodukte konnten nicht identifiziert werden, doch es wurde vermutet, dass **99** bzw. **104** in Dichlormethan zunächst das zu aktivierende Molekül koordinieren, da die als Substrate eingesetzten Moleküle keine direkte Reaktion mit Triethylsilan eingehen ($\text{D} = \text{SF}_5\text{Ph}$, NF_3 , PhF). Im Falle von **104** bildet sich entsprechend vermutlich zunächst der Komplex **107** ^{Cl_2D_2} .

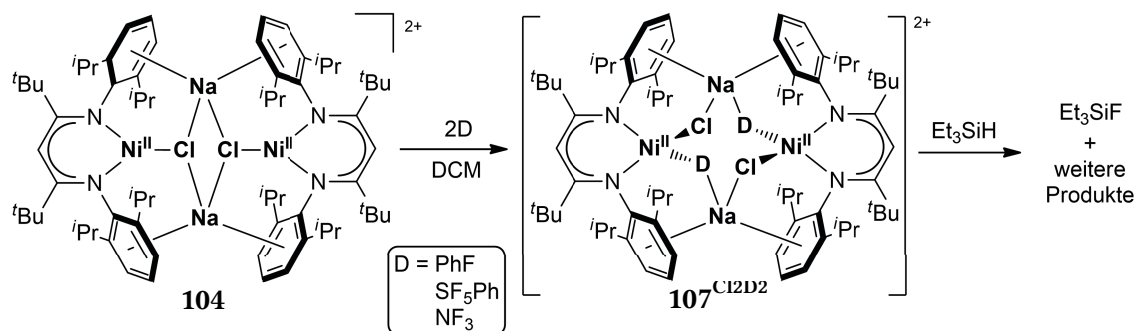


Abbildung 4.104 Reaktion von **104** mit den Substraten NF_3 , Fluorbenzol und Phenylschwefelpentafluorid. Vermutlich wurde das jeweilige Substrat zunächst unter Bildung von **107** ^{Cl_2D_2} ($\text{D} = \text{SF}_5\text{Ph}$, NF_3 , PhF) koordiniert. In Gegenwart von Triethylsilan konnte die Spaltung der C–F-, N–F bzw. S–F-Bindung nachgewiesen werden, da sich Fluortriethylsilan bildete.

Dass **99** bzw. **104** mit fluorierten Molekülen reagierten, war indes ein Indiz für die hohe Lewis-Azidität von **99** bzw. **104**; beispielsweise verhielten sich die Nickel(I)-Komplexe **52** und **55** inert gegenüber Fluorbenzol. Es bleibt eine interessante Aufgabe für zukünftige Arbeiten, den Mechanismus und die Anwendbarkeit der E–F-Aktivierung ($\text{E} = \text{C}$, N , S) an **99** bzw. **104** zu erforschen.

4.2.5 Aktivierung von Disauerstoff

Die Nickel(II)-Komplexe **99** und **104** sind äußerst oxidationsempfindliche Verbindungen: **99** reagierte mit NF_3 bzw. Disauerstoff in THF unter THF-Polymerisation und festes **104** verfärbte sich bei Kontakt mit Luft sofort von grün nach braun. Reaktionen von Nickel(II)-Verbindungen mit Disauerstoff wurden allerdings selten beschrieben.^[238–241] Üblicherweise werden Nickel(I)- oder Nickel(0)-Verbindungen für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff verwendet (siehe auch Abschnitt 2.2.2.2).^[99,103,104,238–241,242,243–250] Die Erzeugung von Sauerstoff-Nickelverbindungen aus Disauerstoff, Super-^[245] oder Peroxiden^[244,245,251,252–254] steht derzeit im besonderen Interesse aktueller Forschung, da Superoxido-, Peroxido- und Oxido-Nickelverbindungen, bei denen das Nickelson in einer hohen Oxidationsstufe (zwei oder höher) vorliegt, ein hohes Potential besitzen könnten, auch sehr unreaktive C–H-Bindungen, z. B. solche von Alkanen, zu aktivieren.^[250,253–257] Daher wurde die Reaktion von **104** mit Disauerstoff genauer untersucht: Nachdem **104** in DCM bei Raumtemperatur mit Disauerstoff in Kontakt gebracht worden war, verfärbte sich die Lösung innerhalb weniger Sekunden von grün nach rotbraun. Nach zehn Minuten wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und ein brauner Feststoff erhalten. Im ^1H -NMR-Spektrum des vollständig in Dichlormethan löslichen Feststoffes konnten keine Resonanzen identifiziert werden, die dem β -Diketiminatoliganden eines Nickelkomplexes zugeordnet werden konnten. Es gab hierfür zwei mögliche Erklärungen: Einerseits könnten bei der Reaktion von **104** mit Disauerstoff Nickelverbindungen (mit $S \neq 1,0$) entstanden sein, die ^1H -NMR-spektroskopisch nicht detektiert werden konnten,^{vv} andererseits könnte es zu einer Zersetzung des β -Diketiminatoliganden gekommen sein. Zu einer Lösung des Rohproduktes in Dichlormethan- d_2 wurden zwei Äquivalente Triphenylphosphan gegeben und die erhaltene braune Suspension NMR-spektroskopisch untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum wurde eine Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von 25.5 ppm detektiert. Diese Resonanz wurde Triphenylphosphanoxid zugeordnet.^[258,259] Es wurde kein Signal für ungebundenes PPh_3 detektiert werden ($\delta_{\text{PPh}_3} = -6.1 \text{ ppm}$).^{ww, [258]} Stattdessen wurde eine äußerst breite Resonanz mit einer chemischen Verschiebung von -194 ppm beobachtet (siehe Abbildung 8.10 in Abschnitt

^{vv} Die Protonensignale von paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen mit $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Liganden sind in ^1H -NMR-spektroskopischen Experimenten integrierbar, weil die Relaxationszeiten der Protonen ungewöhnlich lang sind (siehe Abschnitt 4.1.1.1 zu Details über die Ursache dieser langen Relaxationszeiten). Die Signale von $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Nickel(I)-Komplexen sind dagegen sehr breit^[167] und nicht auswertbar, vermutlich weil die Relaxationszeiten der Protonen des $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Liganden von Nickel(I)-Komplexen wesentlich kürzer sind. Werden $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Nickel(II)-Komplexe oxidiert, ist die Bildung von $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Nickelkomplexen sowohl mit $S = \frac{3}{2}$ als auch mit $S = \frac{1}{2}$ möglich (siehe Abschnitt 2.1.2 zu Details über die *Non-Innocence* von β -Diketiminatoliganden). Es ist anzunehmen, dass die Relaxationszeiten der Protonen von solchen $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Komplexen ähnlich kurz wie die Relaxationszeiten der Protonen von $[\text{L}^{\text{fBu}}]$ -Nickel(I)-Komplexen sind. Entsprechend sollten oxidierte Nickelkomplexe keine auswertbaren Signale im NMR-Spektrum zeigen.

^{ww} Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Analyse des verwendeten PPh_3 ergab, dass vor der Reaktion kein OPPh_3 enthalten war.

8.2.10). Die Lagerung des nach der Reaktion von **104** und Disauerstoff erhaltenen Feststoffes bei Raumtemperatur führte zur allmählichen Bildung eines öligen Feststoffes, der dann nicht mehr vollständig in DCM- d_2 löslich war: Offenbar zersetzte sich das Rohprodukt bei Lagerung bei Raumtemperatur.

Wurde eine Lösung von **104** in DCM bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit O_2 in Kontakt gebracht und anschließend in Lösung bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert, änderte sich die Farbe der orangebraunen Lösung über einen Zeitraum von mehreren Tagen nicht. So erschien die Isolierung des bei Raumtemperatur instabilen Rohproduktes, das mit PPh_3 unter Sauerstoffübertragung reagierte, möglich. Tatsächlich gelang die Kristallisation bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dazu wurde in einem Reagenzglas, das in einem größeren Reaktionsgefäß platziert worden war, eine Lösung von **104** in Dichlormethan (13.5 mM) gegeben und vorsichtig mit dem vierfachen Volumen n -Hexan überschichtet. Zwischen Gefäßwand und Reagenzrohr wurde eine Mischung von 100 μL Diethylether und so viel n -Hexan gegeben, dass die Füllhöhe des Reagenzrohres erreicht wurde.^{xx} Das Reaktionsgefäß wurde anschließend auf 77 K abgekühlt. Das Gasvolumen des Reaktionsgefäßes wurde gegen Disauerstoff ausgetauscht und danach bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen ließen sich zwei Typen orangeroter Kristalle isolieren, die jeweils für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Ergebnisse offenbarten, dass es sich bei den Verbindungen um zwei konstitutionsisomere Peroxido-Nickel(II)-Komplexe handelte (siehe Abbildung 4.105), nämlich um den dinuklearen Komplex $\{[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **108**, ($\text{L}^{\text{tBuO}} = \text{C}(\text{OO}^-)(\text{C}(\text{tBu})\text{Ndipp})_2$, dipp = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl) sowie den polynuklearen Komplex $\{[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_x[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_x$, **109** ($x > 1$), (siehe Abbildung 4.106 und Abbildung 4.107).

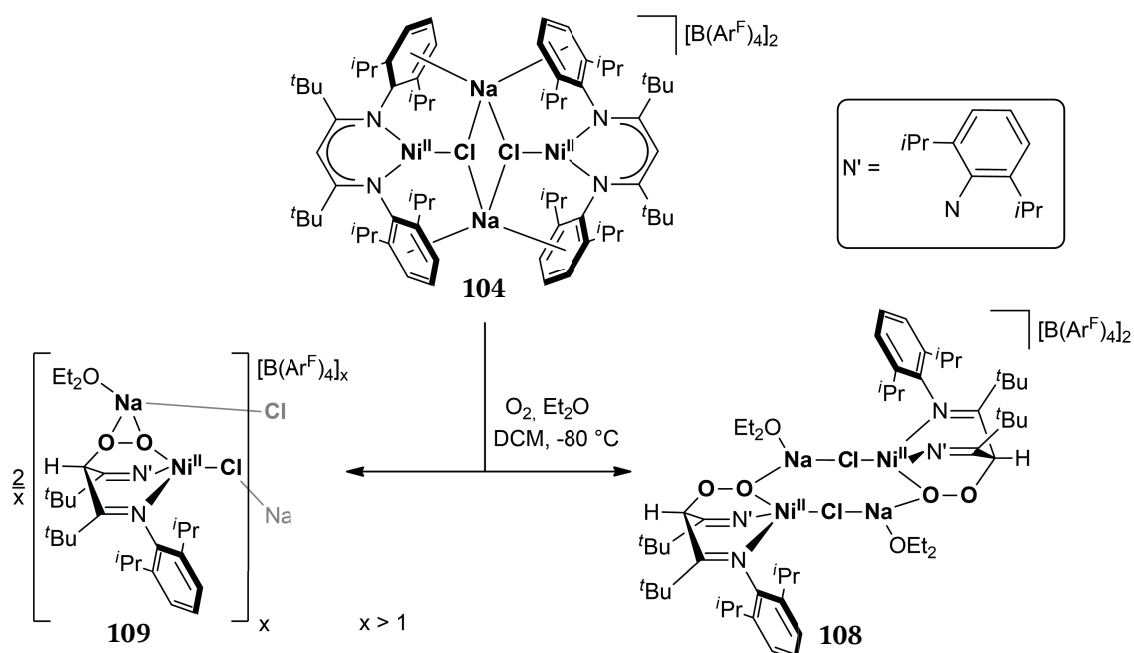


Abbildung 4.105 Reaktion von **104** mit Disauerstoff bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und in Gegenwart von Diethylether. Es wurden die Peroxido-Nickel(II)-Komplexe **108** und **109** erhalten.

^{xx} Wurde kein Diethylether zugesetzt, führte dies zur Bildung eines rotbraunen, amorphen Feststoffes.

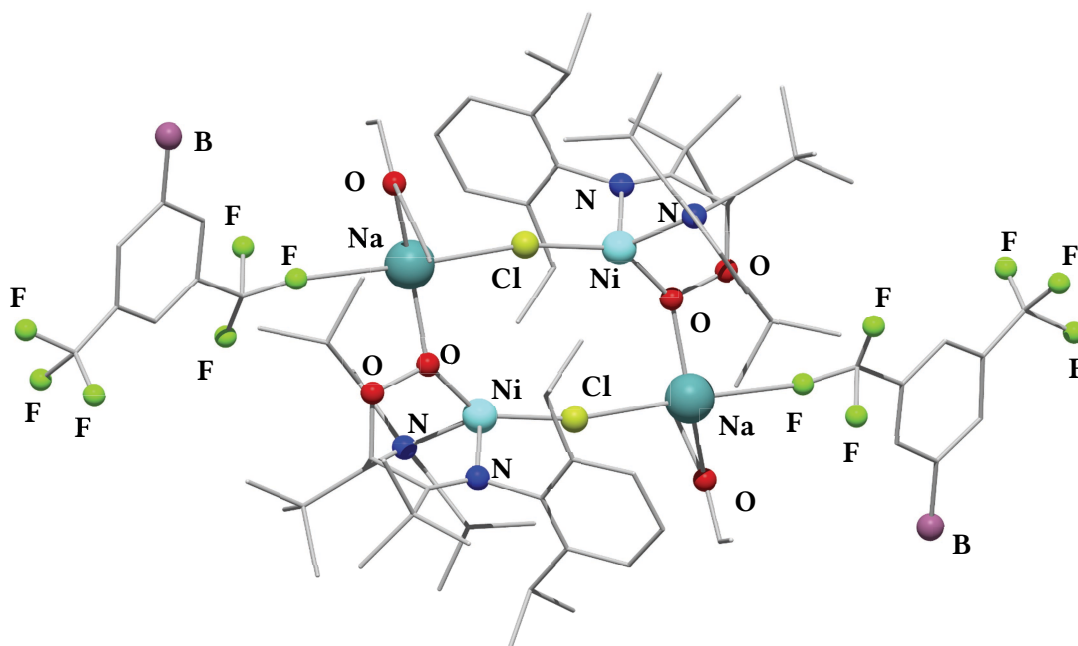


Abbildung 4.106 Molekülstruktur von **108**. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurden die nicht koordinierenden Substituenten der $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anionen, zwei Moleküle DCM sowie die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Datenqualität ließ die Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu.

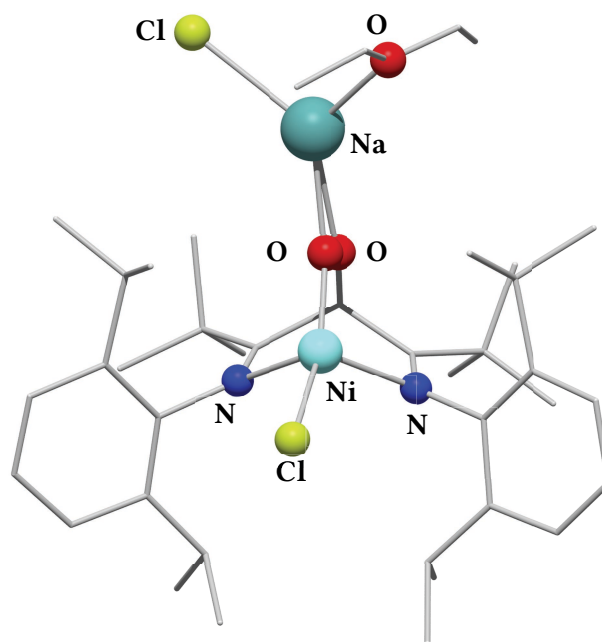


Abbildung 4.107 Molekülstruktur von **109** im Einkristall. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur eines von sieben diskreten Monomeren der Einheitszelle abgebildet und die nicht koordinierenden $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anionen, sechs Moleküle Dichlormethan und die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Die Datenqualität ließ die Diskussion der Bindungslängen und -winkel nicht zu.

Aufgrund der geringen Stabilität von **108** und **109** wurden die Verbindungen in kurzen Zeiträumen kristallisiert (siehe oben). Dies schlug sich in der Qualität der gewonnenen Daten nieder, die zwar eine eindeutige Bestimmung der Anordnung der Atome, aber nicht die Diskussion der Bindungsparameter erlaubte. Einige Atome der voluminösen $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anionen

waren fehlgeordnet. Bei den Chloratomen von **109** wurde eine *solid solution* mit Bromatomen festgestellt, da als Edukt der Reaktion mit Disauerstoff ein Gemisch aus **102**, **106** und **104** verwendet worden war. In Abbildung 4.108 sind die sich stark ähnelnden, zentralen Struktur motive von **108** und **109** gegenübergestellt. So könnte **108** auch als dinukleares Derivat vom linearen Polymer **109** aufgefasst werden, in dem lediglich das Natriumion eine andere Koordinationsumgebung besitzt: In **108** wird das Natriumatom von einem Chloratom, einem Sauerstoffatom des Diethylethers, einem Sauerstoffatom der Peroxido-Einheit von $[L^{tBuO}]^-$ -Liganden sowie einem Fluoratom des $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anions koordiniert. In **109** wird das Natriumatom dagegen von einem Chloratom, einem Sauerstoffatom des Diethylethers sowie von beiden Sauerstoffatomen der Peroxido-Einheit des $[L^{tBuO}]^-$ -Liganden umgeben.

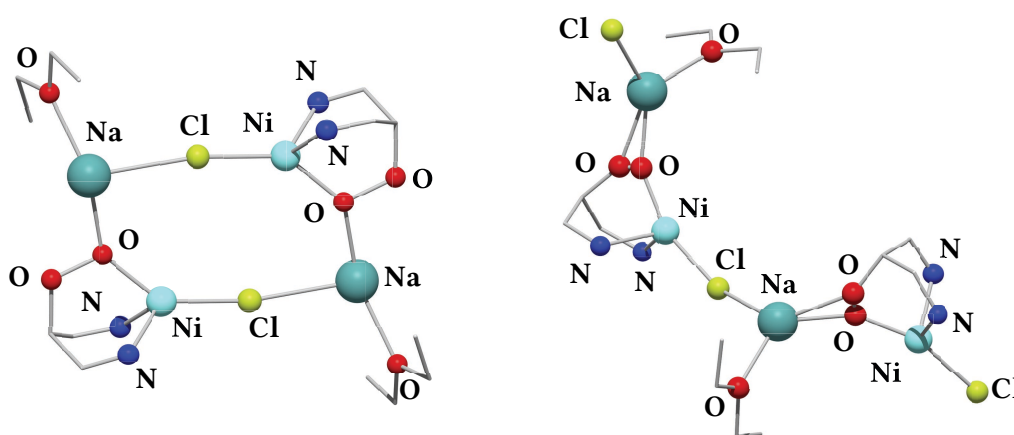
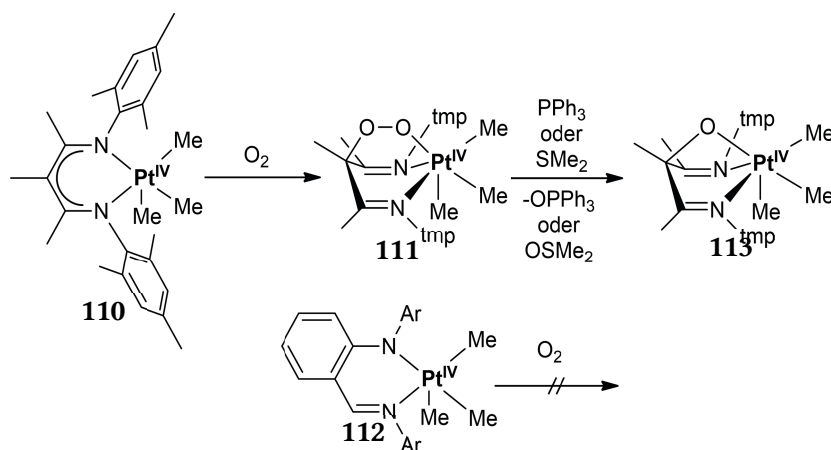


Abbildung 4.108 Vergleich der zentralen Koordinationsmotive der beiden Peroxido-Nickel(II)-Komplexe **108** (links) und **109** (rechts).

Sowohl in **108** als auch in **109** liegen die in Nickel(II)-Komplexen üblicherweise planaren $[C_3N_2Ni]$ -Metallazyklen in einer Bootkonformation vor (siehe Abschnitt 2.1.1).^[166–168] Grund dafür ist die Knüpfung einer C–O-Bindung zwischen dem Sauerstoffatom der Peroxido-Einheit und dem α -Kohlenstoffatom des β -Diketiminatoliganden. Dadurch ist das α -Kohlenstoffatom sp^3 -hybridisiert und die negative Ladung nicht mehr auf dem β -Diketimin lokalisiert, sondern auf dem zweiten Sauerstoffatom. Disauerstoff hat dem β -Diketiminat im Zuge der Reaktion zwei Elektronen entzogen und es so in ein peroxidfunktionalisiertes Diimin überführt. Das Nickelion wird durch den so entstandenen dreizähligen $[L^{tBuO}]^-$ -Liganden sowie von einem Halogenatom tetraedrisch umgeben.

Die Knüpfung einer α -C–O-Bindung wurde bei der Reaktion von β -Diketiminato-Komplexen und Disauerstoff bereits beobachtet: Die Reaktion des Platin(IV)-Komplexes $[(L^{Me_9})Pt^{IV}(Me)_3]$, **110**, mit Disauerstoff führte zum Peroxido-Platin(IV)-Komplex $[(L^{Me_9}O_2)Pt^{IV}(Me)_3]$, **111** (siehe Abbildung 4.109).^[116] Wurde ein β -Diketiminatoligand verwendet, der in α -Position nicht funktionalisierbar war, kam es nicht zu einer Dioxygenierung: Zwischen $[(L^{Ar})Pt^{IV}(Me)_3]$, **112**, und Disauerstoff trat keine Reaktion ein.^[116] **111** war in der Lage, Triphenylphosphan sowie



Ar = 2,6-Di-*iso*-propylphenyl oder 2,4,6-Trimethylphenyl (tmp)

Abbildung 4.109 Die Reaktion der Platin(IV)-Komplexe **110** und **112** mit Disauerstoff. Während **110** mit Sauerstoff unter Bildung des Peroxido-Komplexes **111** reagierte, verhielt sich **112** gegenüber Disauerstoff inert. Entscheidend hierfür war die Wahl des β -Diketiminatoliganden. In **110** war dieser in α -Position funktionalisierbar, in **112** wurde diese Position geschützt. Der Peroxido-Komplex **111** monooxygenierte externe Substrate unter Bildung des Oxido-Platin(IV)-Komplexes **113**.

Dimethylmercaptan unter Bildung des Alkoxido-Platin(IV)-Komplexes $[(\text{L}^{\text{Me}_9}\text{O})\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{Me})_3]$, **113**, oxygenieren.^[116] Denkbar ist ein analoges Reaktionsverhalten von **108** bzw. **109** gegenüber PPh_3 .

Bei der Reaktion von **104** und Disauerstoff handelt es sich um das erste Beispiel einer Disauerstoffaktivierung an einem Nickel(II)-Komplex, bei der das Produkt strukturell charakterisiert werden konnte. Überhaupt wurde in der Literatur bislang nur sehr selten über die Reaktionen von Nickel(II)-Komplexen mit Disauerstoff berichtet.^[238–241]

Wie bereits erwähnt, belegen die kristallografischen Daten die Bildung von Peroxido-Nickel(II)-Komplexen. Die Isolierung gelang vermutlich aufgrund der Stabilisierung der $[\text{COONi}]$ -Einheiten mit den Lewis-sauren Natriumionen, die zur Absättigung ihrer Koordinationssphäre jedoch Diethylether benötigen. Für den Reaktionsverlauf war Diethylether allerdings nicht notwendig, da in Lösung die Koordinationssphäre des Natriumatoms wahrscheinlich durch eine Koordination an die Arylsubstituenten gesättigt wurde. Der vermutete Mechanismus der Reaktion von **104** mit Disauerstoff ist in Abbildung 4.110 gezeigt.

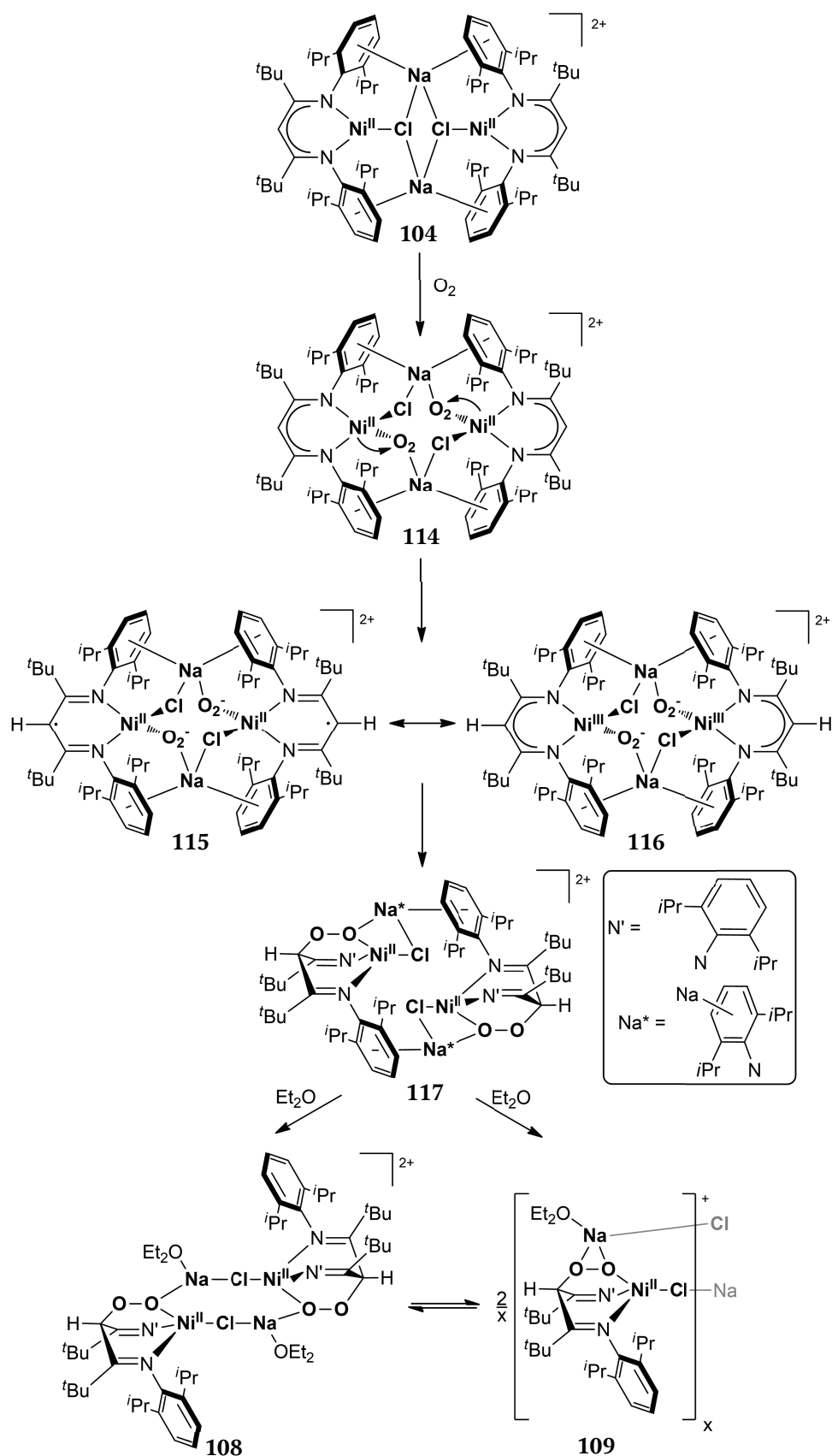


Abbildung 4.110 Postulierter Mechanismus der Disauerstoffaktivierung an **104**. In Gegenwart von O₂ reagiert **104** vermutlich zum Addukt-Komplex **114**. Nach Reduktion der Disauerstoffliganden könnte die zusätzliche Elektronenvakanz des [L^{*t*Bu}Ni]²⁺-Fragmentes entweder auf dem β -Diketiminatoliganden in **115** oder am Metallzentrum in **116** lokalisiert sein. Nach Reaktion der Superoxidoliganden mit dem α -Kohlenstoffatom würde sich **117** bilden. In Gegenwart von Diethylether stabilisierte sich **117** vermutlich unter Bildung von **108** oder **109**. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind die [B(Ar^F)₄]⁻-Anionen nicht gezeigt.

104 koordiniert nach Kontakt mit O₂ vermutlich zunächst zwei Äquivalente Disauerstoff. Dabei könnte sich zunächst der O₂-Addukt-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O}_2)\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **114**, als sehr kurzlebiges Intermediat bilden, der unmittelbar nach seiner Entstehung über die Übertragung jeweils eines Elektrons auf die O₂-Liganden zu einem Superoxido-Nickelkomplex weiterreagiert, der als β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O}_2)^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **115**, oder $[\text{L}^{\text{tBu}}]\text{-Nickel(III)-Komplex}$ $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O}_2)^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **116**, beschrieben werden könnte. In der Folge käme es vermutlich zu einer intramolekularen Reaktion, bei der die Superoxidoliganden mit dem α -Kohlenstoffatom des β -Diketiminatoliganden unter Ausbildung einer C–O-Bindung reagieren. Dies würde zum Peroxido-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **117**, führen, in dem die Koordinationssphäre des Natriumions vermutlich durch die *N*-Arylsubstituenten abgesättigt wird. In Gegenwart von Diethylether wird pro Natriumatom ein Molekül Diethylether unter Bildung von **108** bzw. **109** koordiniert. Um den vorgeschlagenen Mechanismus für die Bildung von **117** zu belegen, und gegebenenfalls Hinweise auf die postulierten Intermediate zu erhalten, wurde die Reaktion von **104** mit O₂ UV/Vis-spektroskopisch analysiert: Bei –50 °C wurde ein Überschuss O₂ in eine Lösung von **104** in DCM geleitet und die Änderungen der Extinktion verfolgt (siehe Abbildung 4.111).

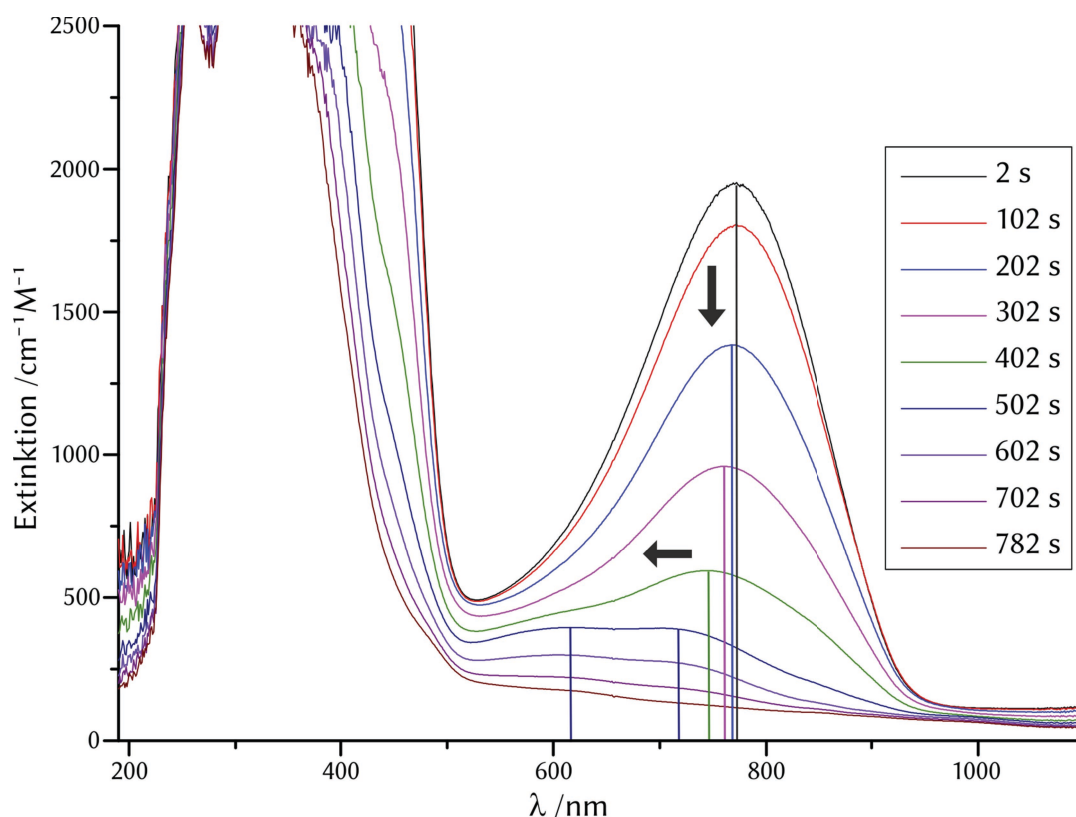


Abbildung 4.111 UV/Vis-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Reaktion von **104** (1.1 mM) mit Disauerstoff in DCM bei –50 °C. Die Intensität des Absorptionsmaximums von **104** bei 782 nm ($\epsilon_{782} = 1950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) verringerte sich nach Zugabe von Disauerstoff. Gleichzeitig verschob sich das Absorptionsmaximum zu niedrigeren Wellenlängen. Nach 502 s wurden zwei Absorptionsmaxima bei 610 und 710 nm detektiert ($\epsilon_{610} = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{710} = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), welche nach 782 s nicht mehr beobachtet wurden.

Die Intensität des Absorptionsmaximums von **104** bei 782 nm ($\epsilon_{782} = 1950 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) verringerte sich nach Zugabe von Disauerstoff zu einer Lösung von **104** in Dichlormethan innerhalb von kurzer Zeit, was im Einklang mit der hohen Lewis-Azidität von **104** stand. Nach 502 s wurden zwei neue Absorptionsmaxima bei 610 und 710 nm beobachtet ($\epsilon_{610} = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{710} = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), die nach 782 s nicht mehr detektiert wurden. Dies deutete auf die zwischenzeitliche Anwesenheit eines kurzlebigen Intermediates hin. Bei diesem könnte es sich sowohl um den Addukt-Komplex **114** als auch um den Superoxido-Nickelkomplex **115/116** handeln.^{yy, [98,239,243,244,247,248]} Nach 1752 s entstand ein neues, sehr breites Absorptionsmaximum bei 518 nm.^{zz} Die größte Extinktion ($\epsilon_{518} = 560 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) wurde 3002 s nach O_2 -Zugabe beobachtet (siehe Abbildung 4.112).

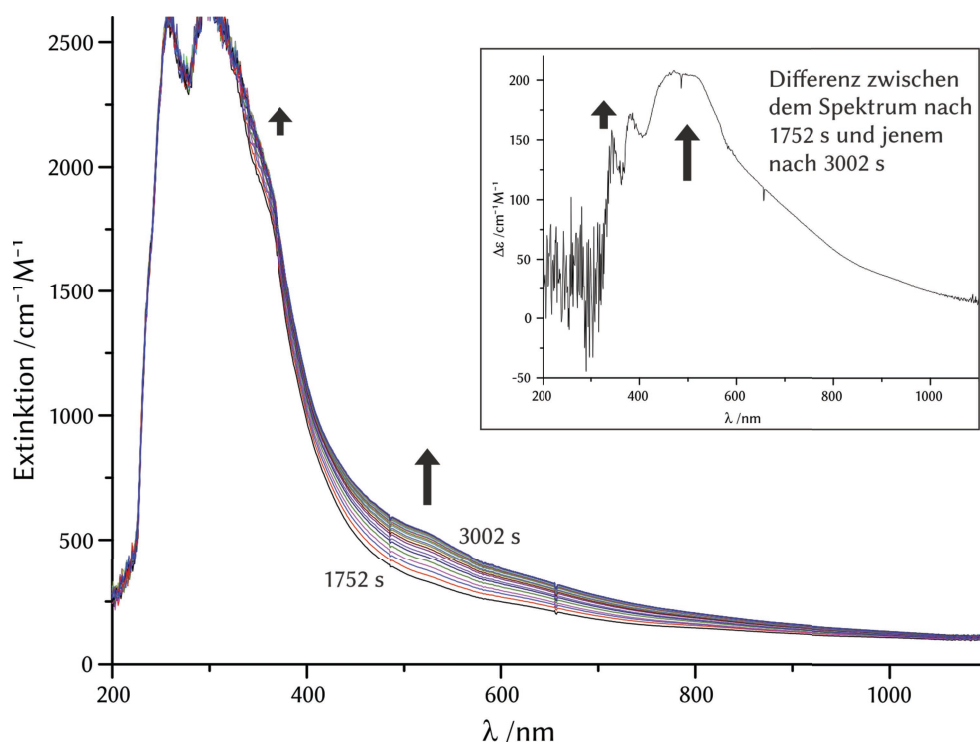


Abbildung 4.112 Änderung der UV/Vis-Spektren im Zeitintervall zwischen 1752 s und 3002 s nach Zugabe von O_2 zu einer Lösung von **104** (1.1 mM) in DCM bei -50°C . Es entstand ein breites Absorptionsmaximum bei 518 nm ($\epsilon_{518} = 560 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Im Einschub ist das Differenzspektrum zwischen dem UV/Vis-Spektrum nach 1752 s und jenem nach 3002 s nach O_2 -Kontakt gezeigt.

^{yy} Für Superoxido-Nickel(III)-Komplexe sind in der Literatur kaum Vergleichsdaten vorhanden. Für zwei postulierte Superoxido-Nickel(III)-Komplexe, die bei Raumtemperatur und an Luft erzeugt wurden, sind in der Literatur Absorptionsbanden bei 270 und 290 nm bzw. bei 269 und 306 nm angegeben.^[239] Für Superoxido-Nickel(II)-Komplexe sind bereits mehrfach Absorptionsspektren veröffentlicht worden: Der Superoxido-Nickel(II)-Komplex **27**, bei dem das Nickelion quadratisch planar koordiniert ist, besitzt Absorptionsbanden bei 360, 420, 460, 590 und 980 nm (siehe Abschnitt 2.2.2.2).^[98] Zwei weitere, mononukleare Superoxido-Nickel(II)-Komplexe, in denen das Nickelion pentagonal koordiniert ist, weisen Absorptionsbanden bei 310, 386, 450 und 845 nm bzw. bei 364 nm auf.^[244] Zwei mononukleare Superoxido-Nickel(II)-Komplexe mit sechsfach koordiniertem Nickelion besitzen Absorptionsbanden bei 370, 420 und 680 nm bzw. 390, 580 und 720 nm.^[243,248]

^{zz} Bei 345 und 395 nm kam es möglicherweise ebenfalls zur Ausbildung von Absorptionsbanden, wie das Differenzspektrum implizierte (siehe Einschub in Abbildung 4.121). Die relativen Änderungen des Extinktionskoeffizienten waren jedoch im Vergleich klein ($\leq 10\%$), da das Ausgangsspektrum bei diesen Wellenlängen eine Extinktion größer als $1500 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ aufwies.

Die Veränderung der Absorptionsmerkmale könnte auf die Entstehung eines Peroxido-Nickelkomplexes **117** zurückgeführt werden. Das UV-Vis-Spektrum, das von einer Lösung des durch Kristallisation erhaltenen Gemisches aus **108** und **109** in DCM aufgenommen wurde, wies eine ebenfalls breite Absorptionsbande bei 513 nm auf. Die gebildete Verbindung war bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ metastabil. Die Extinktion der Absorptionsbande verringerte sich nach Erreichen ihres Maximums kontinuierlich (siehe Abbildung 4.113).

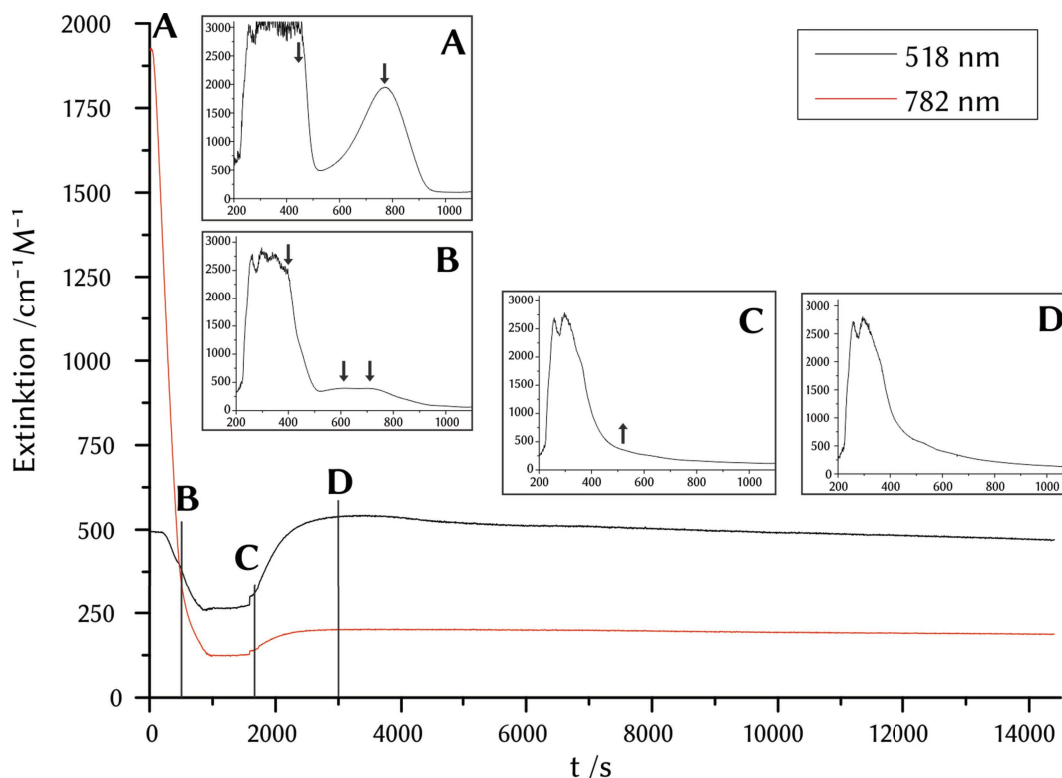


Abbildung 4.113 Zeitliche Änderung der Extinktion bei 518 und 782 nm. Die UV/Vis-Spektren 2 (A), 502 (B), 1752 (C) und 3002 Sekunden (D) nach Zugabe von Disauerstoff zu **104** (1.1 mM) in DCM bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sind in den Einschüben gezeigt. Man beachte, dass bei den hier dargestellten Verlaufskurven eine Korrektur der Basislinie durchgeführt wurde. Hierfür wurde die bei 1050 nm beobachtete Extinktion abgezogen.

Andere Peroxido-Nickel(II)-Komplexe weisen ähnliche Absorptionseigenschaften auf: Der dinukleare $(\mu-1,2)$ -Peroxido-Nickel(II)-Komplex, bei dem die Nickelionen durch einen N_3 -Pincer-Liganden koordiniert werden, besitzt ein breites Absorptionsmaximum bei 531 nm, welchem ein $\text{Ni} \rightarrow \text{O}$ -Charge-Transfer zugeordnet wurde.^[246] Ein anderer, dinuklearer $(\mu-1,2)$ -Peroxido-Nickel(II)-Komplex mit TMC-Liganden (TMC = N,N',N'',N''' -Tetramethyltetraazacycloalkan) zeigt eine ebenfalls breite Absorptionsbande 465 nm. Dieser Bande wurde ebenfalls ein $\text{Ni} \rightarrow \text{O}$ -Charge-Transfer-Übergang zugeordnet.^[243,244,249] Die Absorptionsmaxima eines mononuklearen Peroxido-Nickel(III)-Komplexes mit TMC-Liganden liegen bei 350, 420, 650 und 900 nm.^[247,248] Ein *tert*-Butylperoxido-Nickel(II)-Komplex mit Tp-Liganden (Tp = Hydro-tris(3,5-di-iso-propylpyrazolyl)-borat) besitzt bei 370 nm ein Absorptionsmaximum.^[252]

Die Reaktion von **104** mit O_2 wurde zu den Zeitpunkten **A**, **B** und **D** ESR-spektroskopisch untersucht. Die Probenpräparation erfolgte jeweils bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$: Die Proben wurden direkt aus der Messzelle des UV/Vis-Spektrometers entnommen, in vorgekühlte ESR-Probengefäße überführt und unmittelbar auf 77 K abgekühlt. Alle so erhaltenen Proben waren bei 77 K ESR-inaktiv. Die elektronische Struktur der Intermediate wurde in einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe um HAUMANN weiter untersucht, wobei bis zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit EXAFS- und XANES-Analysen noch keine Ergebnisse geliefert hatten.^{aaa} Bei der LIFDI-MS-Analyse der Intermediate, Edukte und Produkte der Reaktion zwischen **104** und O_2 konnten keine Molekülionensignale detektiert werden, die man Verbindungen mit β -Diketiminatoliganden oder dessen $[L^{tBuO}]^-$ -Derivat hätte zuordnen können. Massenspektrometrische Untersuchungen bei niedrigen Detektortemperaturen sind ebenso wie Reaktivitätsstudien an den einzelnen Intermediaten in Zusammenarbeit mit T. CORONA und A. COMPANY geplant und waren vor dem Abschluss dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen.

4.2.6 Aktivierung von N_2O

Es erschien sinnvoll, den Nickel(II)-Komplex **104** vor dem Hintergrund seiner ungewöhnlichen Reaktivität gegenüber O_2 auch im Hinblick auf eine Reaktion mit N_2O zu untersuchen.

In den letzten Jahren ist die Reaktion von Übergangsmetallkomplexen mit N_2O zunehmend in den Fokus der Forschung zur Oxidationskatalyse gerückt: Einerseits weil es sich bei N_2O um ein starkes Treibhausgas handelt, das in bedeutsamen Mengen in die Atmosphäre emittiert wird, andererseits weil es ein vergleichsweise preiswertes Oxidationsmittel darstellt, das allerdings ohne vorherige Aktivierung zu unreaktiv ist (siehe Abschnitt 1.2).^[260,261–263] Da die Donoreigenschaften von N_2O gleichzeitig nur schwach ausgeprägt sind, bedarf es zur übergangsmetallvermittelten Aktivierung von N_2O Metallkomplexe, die auch schwache Liganden binden können.^[261,263,264] Es sind einige Übergangsmetallkomplexe, die N_2O aktivieren, bekannt,^[261–263] doch die N_2O -Aktivierung an Nickelzentren ist bisher selten gelungen: Im Abschnitt 2.2.2.2 wurde die Reaktion zwischen N_2O und dem Toluol-Nickelkomplex **23**, der $[L^{Me_2Ni}]$ -Komplexfragmente freisetzt, bereits diskutiert.^[98,102] Im Abschnitt 2.2.2.3 wurde die Reaktion des Carbonyl-Nickel(0)-Komplexes **61** mit N_2O erwähnt.^[125,167] Von HILLHOUSE und Mitarbeitern wurden Reaktionen von Nickelkomplexen mit Ni–C-Bindungen und N_2O untersucht: Dabei reagierten Alkyl-Nickelkomplexe unter Insertion eines Sauerstoffatoms in eine Ni–C-Bindung, bei der Reaktion von Nickelcarbenen und N_2O wurde die Bildung von Ketonen nachgewiesen.^[265] Niedrigvalente, *in-situ* mit *n*-Butyllithium oder DIBAL erzeugte Nickelkomplexe katalysierten in Gegenwart von N_2O die Oxidation von Phosphanen zu den entsprechenden Phosphanoxiden.^[266] Erst kürzlich zeigten HAYTON und Mitarbeiter, dass der

^{aaa} Als besonders problematisch stellte sich der Einsatz von DCM als Lösemittel bei diesen Analysen heraus.

terminale Sulfido-Nickel(II)-Komplex **81** ebenfalls mit N_2O unter Bildung des Nickel(II)-Komplexes $\{\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-SN=NO})[\text{K}(18\text{-Krone-6})]\}$, **118**, der ein Thiohyponitrit-Anion $[\text{SN=NO}]^{2-}$ enthält, reagierte (siehe Abbildung 4.114).^[196,197]

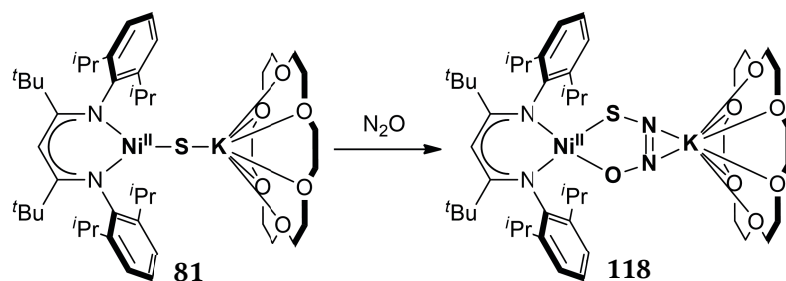


Abbildung 4.114 Reaktion von **81** mit N_2O . Es entstand der Nickel(II)-Komplex **118** wie HAYTON und Mitarbeiter zeigten.^[195,196]

Zunächst wurde, wie bei der Reaktion von **104** und O_2 , eine UV/Vis-spektroskopische Analyse der Umsetzung durchgeführt. Bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ wurde N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (1.49 mM) gegeben. Unmittelbar nach Zugabe wurde eine Verschiebung der Absorptionsbande des Eduktes (782 nm, $\epsilon_{782} = 1950\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) um 20 nm detektiert (siehe Abbildung 4.115).

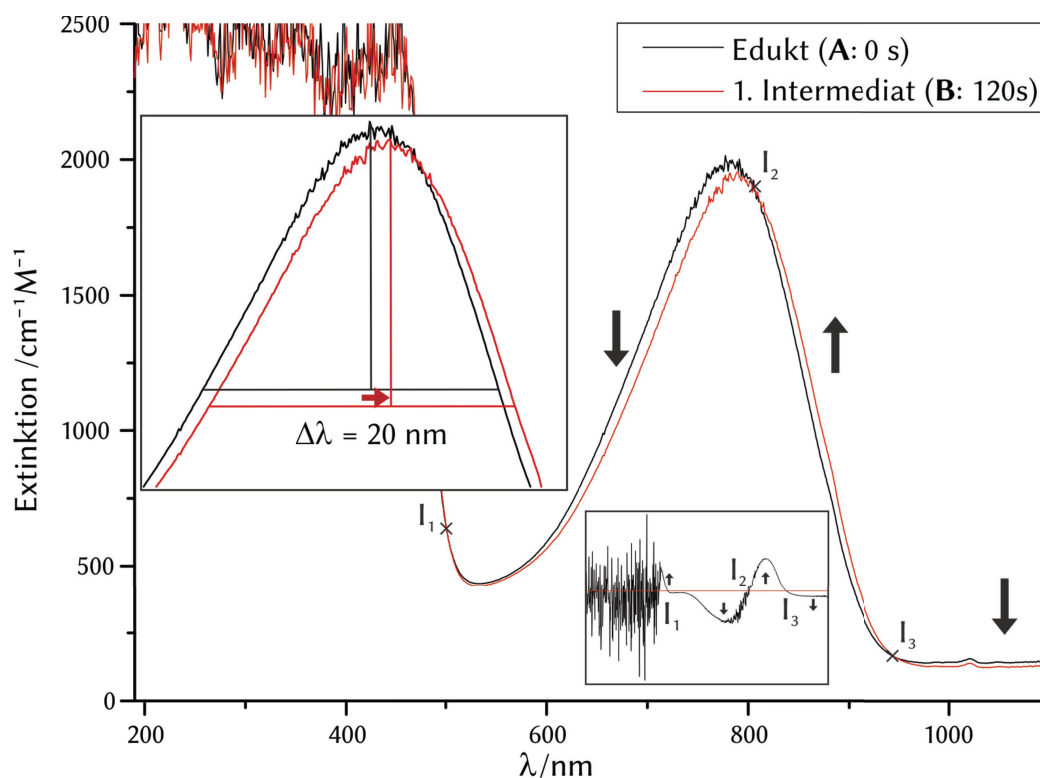


Abbildung 4.115 Vergleich des UV/Vis-Spektrums des Eduktes (schwarz) mit jenem, das 120 Sekunden nach Zugabe von N_2O zu **104** (1.49 mM in DCM) beobachtet wurde (rot). Das Absorptionsmaximum war um 20 nm verschoben (siehe Einschub links oben). Mit I_{1-3} sind die drei isosbestischen Punkte bei 504, 807 und 946 nm gekennzeichnet.

Nach 120 s lag das Absorptionsmaximum bei 802 nm ($\epsilon_{802} = 1900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), was auf die Bildung des ersten Intermediates der Reaktion hinwies. Bei diesem könnte es sich um den Adduktkomplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-N}_2\text{O})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **119**, handeln.^{bbb} Drei isosbestische Punkte bei 504, 807 und 946 nm, an denen sich die Extinktion in der Zeit bis 120 s nach N_2O -Zugabe nicht geändert hatte, belegten die ausschließliche Reaktion von **104** zu **119**.^[267] Die vermutete Reaktionsgleichung ist in Abbildung 4.116 dargestellt.

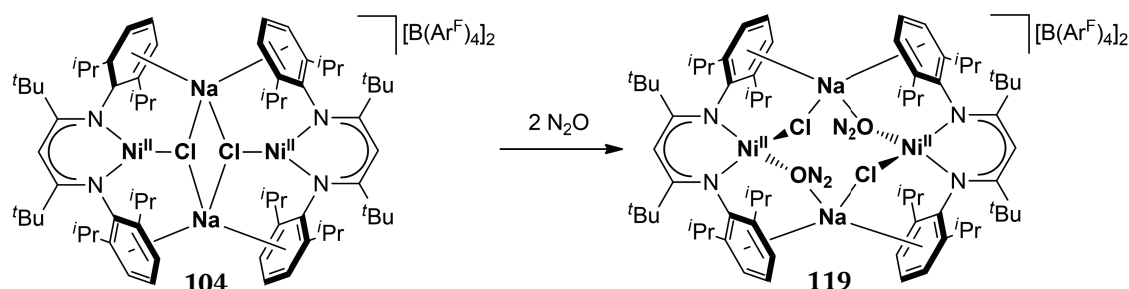


Abbildung 4.116 Vermutete Reaktion von **104** mit N_2O . Die UV/Vis-spektroskopischen Ergebnisse lassen auf die Bildung des ersten Intermediats schließen, bei dem es sich um den Adduktkomplex **119** handeln könnte.

Das Reaktionsverhalten des Intermediates **1** wurde in Kooperation mit A. COMPANY und T. CORONA untersucht, wobei die dabei erhaltenen Ergebnisse die Zuordnung von Intermediat **1** zu **119** untermauern: Wurden Dihydroanthrazen (DHA) oder sterisch anspruchsvolle Phenole nach Ausbildung der Absorptionsbande bei 802 nm zum Reaktionsgemisch gegeben, änderte sich der folgende Reaktionsverlauf nicht (siehe unten).^{ccc} Bei Zugabe von Benzaldehyd (PhCHO) oder Thioanisol (TA) zu **119** erfolgte eine zügige Abnahme der Absorptionsbande bei 802 nm. Die GC-MS-Analyse der nach Reaktionsende erhaltenen Suspension lieferte keine Hinweise auf das Vorliegen von Mono- oder Dioxygenierungsprodukten. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion zwischen **119** und TA bzw. PhCHO wurden zu $k_{\text{obs}}(\text{TA}) = 0.73 \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{obs}}(\text{PhCHO}) = 0.18 \text{ s}^{-1}$ bestimmt.^{ddd} Das Edukt **104** reagierte mit PhCHO in einer vergleichbaren Größenordnung ($k_{\text{obs}} = 0.38 \text{ s}^{-1}$). Dies könnte darauf hindeuten, dass der N_2O -Ligand in Intermediat **1** nur schwach gebunden ist: Aus **119** könnte sich nach Eliminierung von N_2O , genauso wie bei der Reaktion von **104**, der Substrat-Nickel(II)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-S})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **107**^{S2Cl2} (S = TA, PhCHO), gebildet haben (siehe Abbildung 4.117).

^{bbb} Der N_2O -Ligand könnte über seine endständigen Sauerstoff- oder Stickstoffatome an das Nickelzentrum koordiniert sein. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit wurde in den nachstehenden Abbildungen jeweils lediglich die Koordination über das Sauerstoffatom dargestellt.

^{ccc} Bei den Reaktivitätsstudien wurde zu einer Lösung von **104** in DCM (0.5-1.5 mM) bei -50°C ein Überschuss N_2O gegeben. Nach Entstehung von Intermediat **1** wurden 100 Äquivalente des Substrates hinzugegeben und der weitere Verlauf der Reaktion verfolgt.

^{ddd} Bei k_{obs} handelt es sich um die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion pseudoerster Ordnung. Es gilt: $-\frac{d[\mathbf{136}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\mathbf{136}]$. In k_{obs} enthalten ist die während der Reaktion quasistationäre Konzentration des Substrates: $k_{\text{obs}} = k[\text{Substrat}]$, unter der Annahme, dass Intermediat **1** und das Substrat nach einer Reaktion 2. Ordnung reagierten.

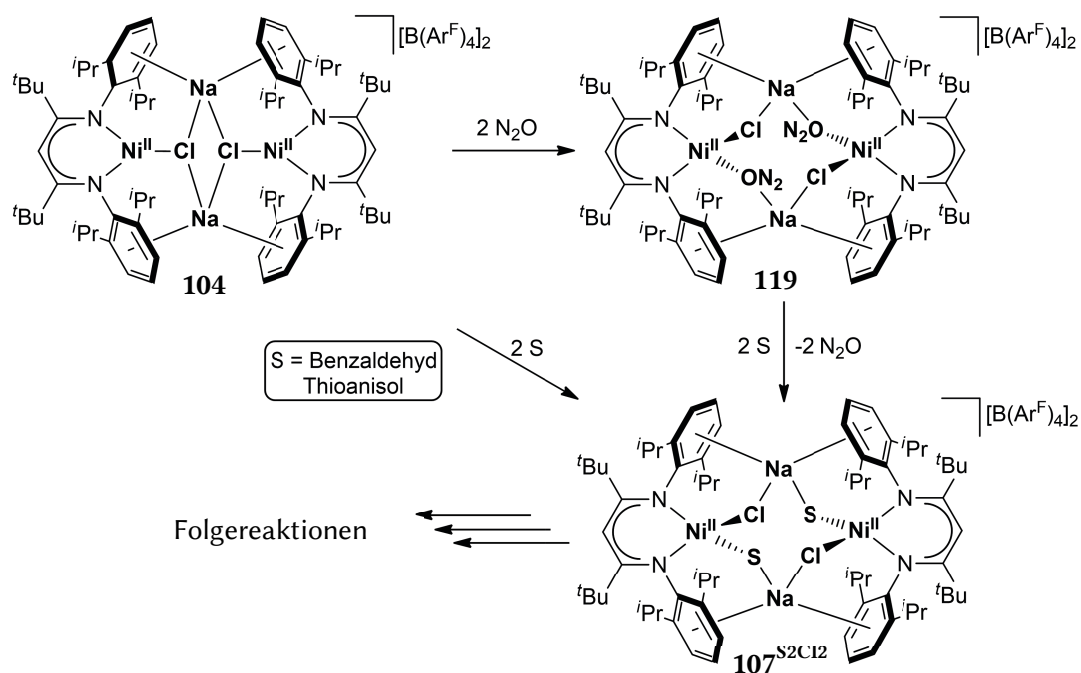


Abbildung 4.117 Postulierte Reaktionen von **104** bzw. **119** mit den Substraten (S) Thioanisol und Benzaldehyd. Wahrscheinlich wurden die Substrate unter Bildung von **107**^{S₂Cl₂} gebunden und gingen dann Folgereaktionen ein.

Ausgehend von Intermediat 1 bzw. **119** wurde der weitere Reaktionsverlauf UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Nach Entstehung der Absorptionsbande (802 nm) von Intermediat 1 wurde die Verringerung der Extinktion dieser Bande beobachtet. Gleichzeitig bildete sich bei 597 nm ein neues Absorptionsmaximum aus ($\epsilon_{597} = 970 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), das bei 664 nm eine Schulter besaß ($\epsilon_{664} = 920 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$; siehe Abbildung 4.118), und das 1120 Sekunden nach N_2O -Zugabe seine maximale Extinktion erreichte. Es wurde vermutet, dass diese Absorptionsbanden auf die Bildung eines zweiten Intermediats hindeuten. Die **119** zugeordnete Bande bei 802 nm war nach 1120 Sekunden weiter detektierbar, was auf eine zu diesem Zeitpunkt noch unvollständige Umsetzung von Intermediat 1 zu Intermediat 2 zurückzuführen war.

Bei 496 nm (I_1 in Abbildung 4.118) wurde ein Punkt identifiziert, an dem sich die Extinktion im Verlauf der Reaktion (120 s bis 1120 s) nicht änderte. Ein weiterer Punkt um 659 nm (I_p in Abbildung 4.118) wies nur 320 s bis 720 s nach Zugabe von N_2O keine Extinktionsänderungen auf, und war in der restlichen Zeit (120 s-320 s; 720 s-1120 s) unscharf. Intuitiv könnte I_1 als isosbestisch bezeichnet werden. Dies würde aber bedeuten, dass auch I_p über den gesamten Zeitraum isosbestisch sein müsste. Bei der UV/Vis-spektroskopischen Analyse eines Dreikomponentensystems^{eee} durch CHILDERS et al. wurden ebenfalls unscharfe Punkte wie I_p detektiert: Das Chrom(III)-Edukt wandelte sich bei Substratzugabe über ein Intermediat in ein Produkt um.^[267,268] Die gleichzeitige Reaktion des Edukts zum Intermediat und des Intermediats zum Produkt hatte die Unschärfe des bei der Reaktion des Eduktes zum Intermediat beobachteten isosbestischen Punktes zur Folge; es handelte sich um einen pseudoisosbestischen

^{eee} CHILDERS et al. betrachteten die Hydrolyse eines Ethylendiamino-Chrom(III)-Komplexes.

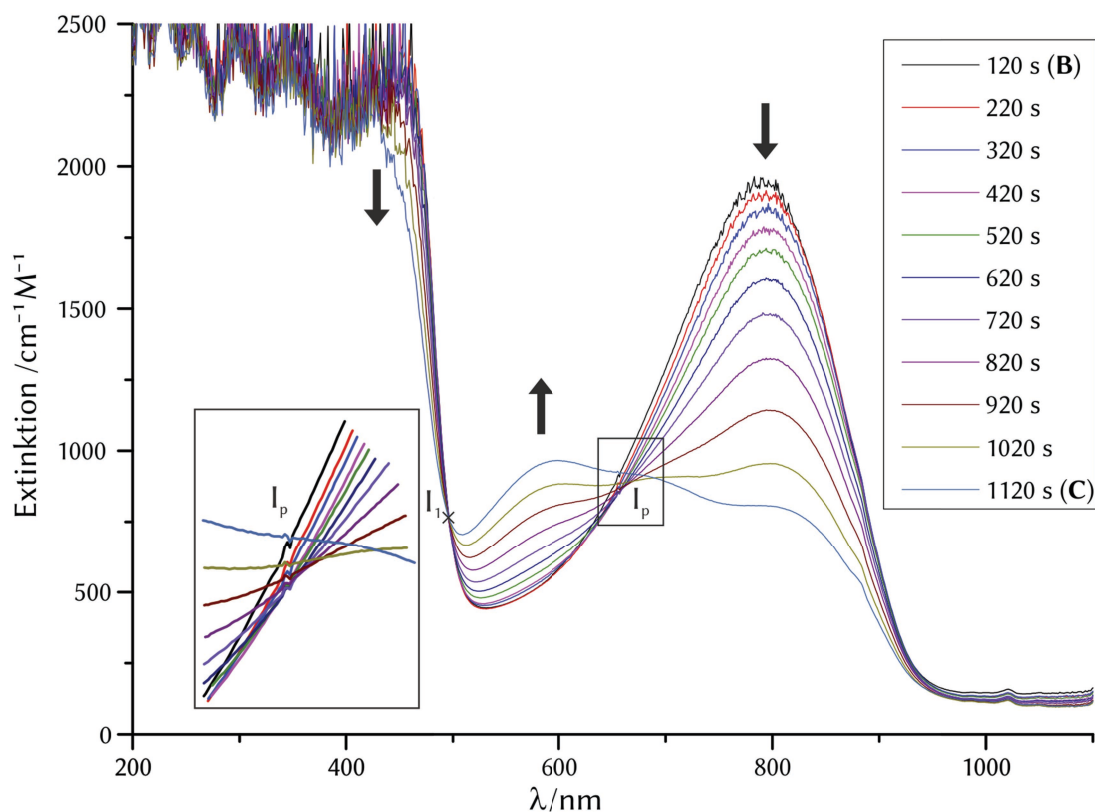


Abbildung 4.118 Änderung der UV/Vis-Spektren im Zeitraum zwischen 120 und 1120 Sekunden nach Zugabe von N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (1.49 mM) bei -50°C . Das Absorptionsmaximum bei 802 nm, welches dem Addukt-Komplex **119** zugeordnet wurde, verringerte sich und eine neue Absorptionsbande wurde bei 597 nm detektiert. Diese erreichte ihr Maximum nach 1120 Sekunden ($\epsilon_{597} = 970 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) und besaß eine Schulter ($\epsilon_{664} = 920 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$). Mit I_p wurde ein vermutlich „pseudoisobestischer“ Punkt bezeichnet, der lediglich zwischen 320 s und 720 s isobestisch erschien, weil sich die gemessene Extinktion in diesem Zeitraum nicht änderte.^[276,277] Dessen Unschärfe könnte auf das Vorliegen eines Systems mit mehr als zwei Komponenten mit verschiedenen Absorptionseigenschaften an diesem Punkt zurückzuführen sein. Im Umkehrschluss würde dies bedeuten, dass I_1 bei 496 nm nur zufällig isobestisch ist, obwohl die an diesem Punkt beobachtete Extinktion konstant war.^[276,277]

Punkt.^[267,268] Darüber hinaus konnten CHILDERS et al. zeigen, dass ein weiterer, zunächst als isobestisch charakterisierter Punkt nur zufällig isobestisch war, da sowohl das Edukt als auch Intermediat und Produkt bei dieser Wellenlänge gleiche Absorptionseigenschaften aufwiesen.^[267,268] Gleiches könnte hier ebenfalls zutreffen: I_1 ist wahrscheinlich nur zufällig isobestisch, während I_p ein pseudoisobestischer Punkt sein könnte. Dies würde darauf schließen lassen, dass zwischen 320 s und 720 s tatsächlich ausschließlich **119** in **120** bzw. **121** umgewandelt worden war, davor und danach aber ein Drei- oder Mehrkomponentensystem vorgelegen hat.^[267]

Wie bereits erwähnt, könnte die Veränderung des Absorptionsspektrums mit der Umwandlung von Intermediat 1 bzw. **119** in ein zweites Intermediat erklärt werden. Möglicherweise handelte es sich bei Intermediat 2 um das Produkt einer intramolekularen Redoxreaktion zwischen dem N_2O -Liganden und den Nickelionen, also einem oxidierten Nickelkomplex, der eine elektronische Struktur besitzt, die zwischen dem Nickel(III)-Komplex $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-N}_2\text{O})]^- \text{Na}_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **120**, und dem β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-N}_2\text{O})]^-$

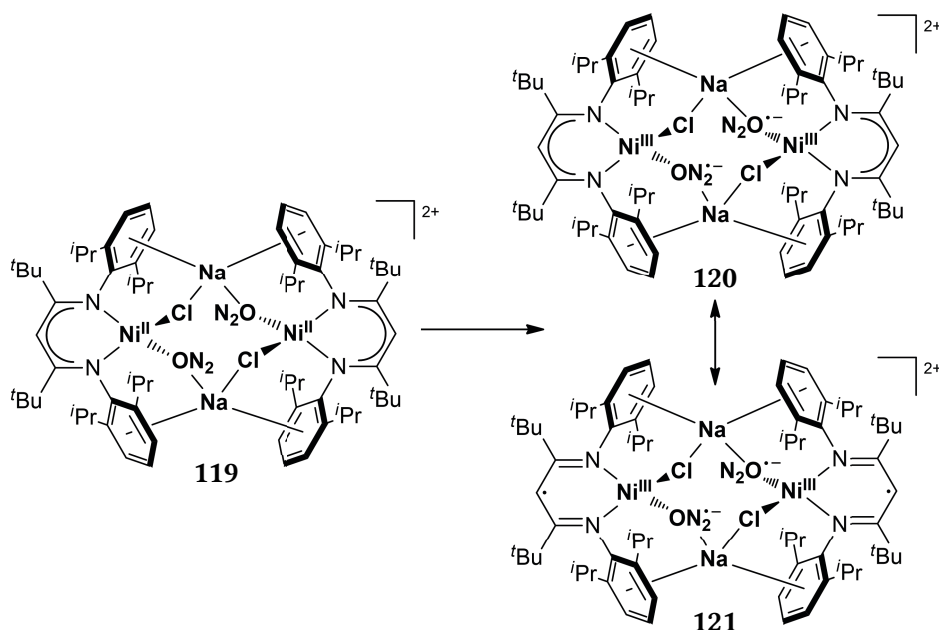


Abbildung 4.119 Postulierte Elektronenübertragung auf den N_2O -Liganden in **119**. Die elektronische Struktur des oxidierten Komplexes liegt zwischen **120** und **121**.

$\text{Na}_2[\text{B}(\text{Ar}^t)_4]_2$, **121**, liegt (siehe Abbildung 4.119 und auch Abschnitt 2.1.2 zur *Non-Innocence* von β -Diketiminato-Nickelkomplexen).^{bbb} Analoges wurde für den Superoxido-Komplex **115** bzw. **116** diskutiert (siehe Abschnitt 4.2.5). Die Ähnlichkeit des UV/Vis-Spektrums von **120** bzw. **121** (mit Absorptionsmaxima bei 597 nm und 664 nm) und jenem von **115** bzw. **116** (mit Absorptionsmaxima bei 610 nm und 710 nm) stand im Einklang mit der Annahme, dass es sich bei **120** und **121** ebenfalls um Verbindungen mit oxidiertem $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}]^{2+}$ -Fragment handelt.

Im Rahmen einer Kooperation mit A. COMPANY und T. CORONA wurde das Reaktionsverhalten von Intermediat 2 näher untersucht. **120** bzw. **121** wurde mit Dihydroanthrazen, Tris-*tert*-butylphenol, Thioanisol und Benzaldehyd (PhCHO) umgesetzt.^{fff} In Gegenwart von Benzaldehyd erfolgte eine zügige Abnahme des Absorptionsmaximums, was auf eine Reaktion zwischen Intermediat 2 und PhCHO schließen ließ. Bei der GC-MS-Analyse des Reaktionsproduktes wurden allerdings keine charakteristischen Produkte nachgewiesen. Würde es sich bei Intermediat 2 nicht um **120** bzw. **121** sondern um einen Oxyl- bzw. Oxido-Nickelkomplex handeln, sollte dieser Monooxygenierungsreaktionen oder C-H-Aktivierungsreaktionen eingehen. Somit stehen die Reaktivitätsstudien im Einklang mit der Annahme, dass es sich bei Intermediat 2 nicht um einen Oxyl- oder Oxido-Nickelkomplex, sondern eher um **120** bzw. **121** handelte.

Intermediat 2 war bei -50°C metastabil. Bei der UV/Vis-spektroskopische Verfolgung der Änderung des Absorptionsspektrums zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der Absorptionsbanden bei 597 nm und 664 nm (siehe Abbildung 4.120).

^{fff} Bei den Reaktivitätsstudien wurde zu einer Lösung von **104** in DCM (0.5-1.5 mM) bei -50°C ein Überschuss N_2O gegeben. Nach Entstehung von Intermediat 2 wurden 100 Äquivalente des Substrates hinzugegeben und der weitere Verlauf der Reaktion verfolgt.

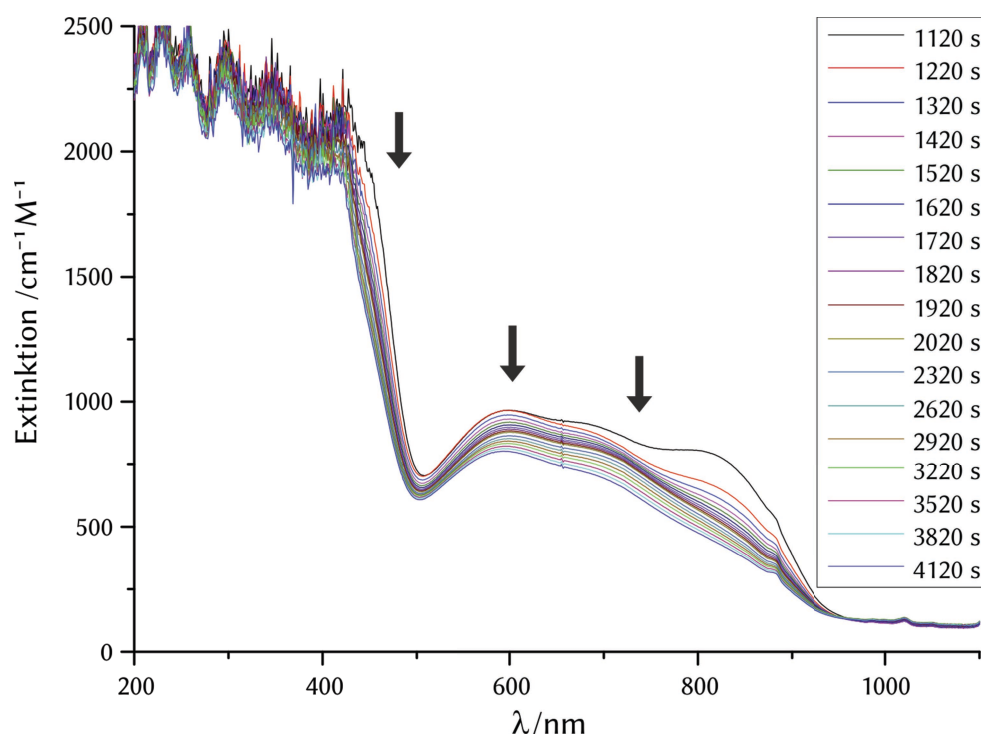


Abbildung 4.120 Änderung der UV/Vis-Spektren im Zeitraum zwischen 1120 und 4120 Sekunden nach Zugabe von N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (1.49 mM) bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$. Die Absorptionsbande bei 802 nm war vermutlich zu diesem Zeitpunkt unumgesetztem **119** zuzuordnen. Die Absorptionsbande bei 597 nm und deren Schulter bei 664 nm, die **120** bzw. **121** zugeordnet wurden, erreichten ihre größte Extinktion nach 1120 Sekunden und nahmen in der Folge kontinuierlich ab. Die Abbaugeschwindigkeiten der Absorptionsbanden bei 597 nm und 664 nm waren dabei identisch.

Die Abbaugeschwindigkeiten der Absorptionsbanden bei 597 nm und 664 nm waren identisch. Es wurden anschließend keine Absorptionsbanden beobachtet, die auf die Bildung eines weiteren Intermediates hätten hinweisen können. Wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt oder zwölf Stunden lang bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, kam es zur Bildung einer gelben Suspension. Das ^1H -NMR-Spektrum des nach Aufarbeitung erhaltenen, gelbbraunlichen Feststoffes wies auf die Bildung eines komplexen Produktgemisches hin.^{ggg}

Ausgehend von **120** bzw. **121** sind mehrere Folgereaktionen denkbar. So könnten beispielsweise Oxido- oder Oxyl-Nickelkomplexe gebildet worden sein.^[261,263] Des Weiteren wäre auch eine Reaktion des vermutlich oxidierten N_2O -Liganden mit dem Rückgrat des β -Diketiminatoliganden, wie sie bei der Reaktion zwischen **104** und O_2 beobachtet worden war, möglich (siehe Abschnitt 4.2.5).

Auf Basis der Ergebnisse der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen zur Reaktion von **104** mit N_2O sowie der in Zusammenarbeit mit A. COMPANY und T. CORONA durchgeführten Reaktionsstudien wurde der in Abbildung 4.121 dargestellte Mechanismus entwickelt, bei dem die Abspaltung von Distickstoff aus **120** bzw. **121** angenommen wurde.

^{ggg} Zur Aufarbeitung wurde die gelbe Suspension bei Raumtemperatur aus der Küvette in ein evakuierbares Gefäß überführt, alle flüchtigen Bestandteile entfernt, der Rückstand mit 0.7 mL Dichlormethan- d_2 extrahiert und die erhaltene Lösung ^1H -NMR-spektroskopisch analysiert.

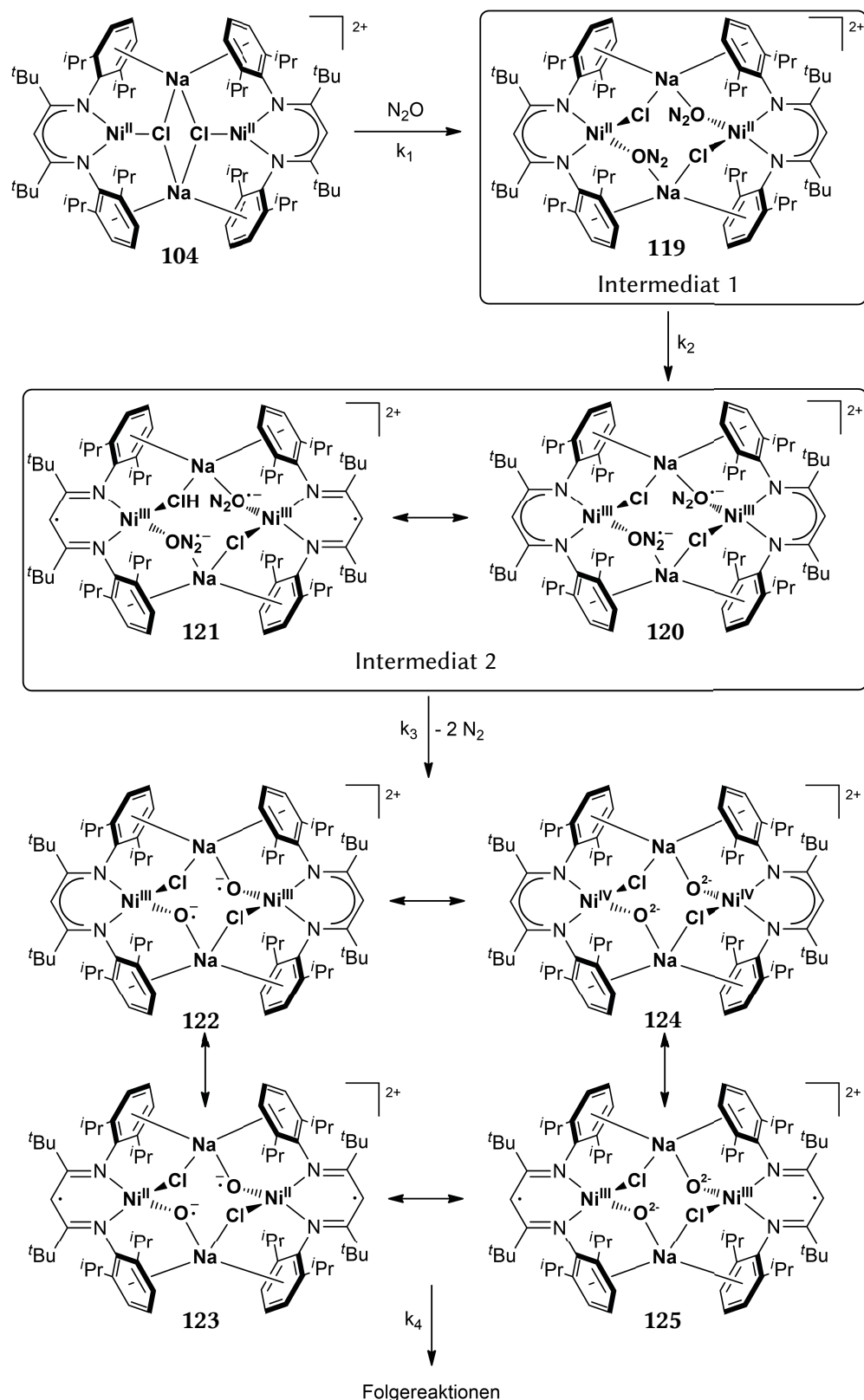


Abbildung 4.121 Vorgeschlagener Mechanismus der N_2O -Aktivierung durch **104**. Nach Zugabe von N_2O bildet sich Intermediat 1, bei dem es sich vermutlich um den N_2O -Addukt-Komplex **119** handelt. Zügig nach Entstehung von Intermediat 1 bzw. **119**, wurde die Bildung von Intermediat 2, das **120** bzw. **121** zugeordnet wurde, beobachtet. Intermediat 2 war bei -50°C metastabil. Aus Intermediat 2 könnten durch Eliminierung von Distickstoff ein Oxy- bzw. Oxido-Nickelkomplex entstehen, dessen elektronische Struktur zwischen **122**, **123**, **124** und **125** liegt, und der wahrscheinlich zügig Folgereaktionen eingeht. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind die $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen nicht gezeigt.

Die Reaktion von **104** mit N_2O führt bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ zunächst zu einem Intermediat, bei dem es sich vermutlich um den Addukt-Komplex **119** handelt. **119** reagiert anschließend zu einem zweiten Intermediat, das einem Nickelkomplex mit oxidiertem N_2O -Liganden mit einer elektronischen Struktur zwischen **120** bzw. **121** zugeordnet wurde. Auch Intermediat 2 ist bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ metastabil und zersetzt sich, eventuell unter Freisetzung von Distickstoff über einen intermediären, äußerst reaktiven Oxyl-Radikal- bzw. Oxido-Nickelkomplex, der eine elektronische Struktur aufweisen könnte, die zwischen den nachstehenden vier Komplexen liegt: (1) ein Oxyl-Nickel(III)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **122**, (2) ein Oxyl- β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **123**, (3) ein Oxido-Nickel(IV)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{IV}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **124**, und (4) ein Oxido- β -Diketiminyl-Nickel(III)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$, **125**.^[255,269] UV/Vis-spektroskopisch wurden keine Absorptionsbanden beobachtet, die mit der Bildung eines Oxyl- oder Oxido-Intermediates hätten assoziiert werden können. Falls Oxyl- oder Oxido-Intermediate gebildet wurden, könnte ihre Zersetzung schneller als ihre Bildung verlaufen sein; k_4 wäre dann größer als k_3 (siehe Abbildung 4.121). Die anderen Reaktionsteilschritte verliefen bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ mit vergleichbar großen Geschwindigkeitskonstanten. Qualitativ sollte somit Gleichung 2 zutreffen:

Gleichung 2
$$k_1^{-50\text{ }^\circ\text{C}} \approx k_2^{-50\text{ }^\circ\text{C}} \approx k_3^{-50\text{ }^\circ\text{C}} \ll k_4^{-50\text{ }^\circ\text{C}}$$

Der abgeleitete Zusammenhang zwischen den zeitabhängigen Extinktionsänderungen bei 802, 782, 664 und 597 nm und den jeweiligen Reaktionen wird in Abbildung 4.122 zusammengefasst.

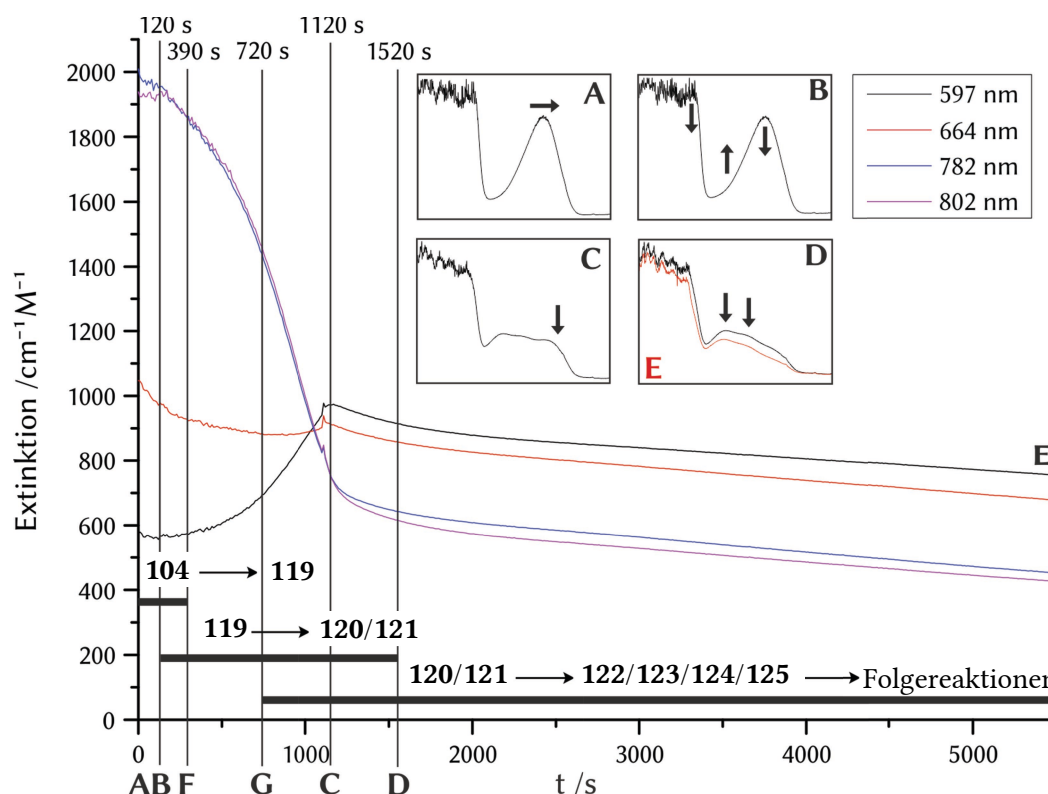


Abbildung 4.122 Zeitliche Änderung der Extinktion bei 597,664, 782 und 802 nm im Zuge der Reaktion von **104** mit N_2O . Die UV/Vis-Spektren vor (A), und 120 (B), 1120 (C), 1520 (D) sowie 5540 Sekunden (E) nach Zugabe von N_2O zu **104** (1.1 mM) bei -50°C sind in den Einschüben gezeigt. Zwischen den Zeitpunkten A und B sowie F und G werden Zwei-Komponentensysteme beobachtet, was im Auftreten von isosbestischen Punkten zum Ausdruck kommt. Zwischen B und F sowie zwischen G und D laufen parallel mehrere Reaktionen ab. Beispielsweise setzt die Zersetzung von **120** bzw. **121** bereits vor Ausbildung der maximalen Extinktion dieser Verbindung zum Zeitpunkt C ein.

Es ließen sich fünf Reaktionsphasen identifizieren: (1) In der ersten Phase (A bis B) wurde im Zuge der Reaktion von **104** mit N_2O Intermediat 1, bei dem es sich vermutlich um **119** handelte, gebildet. Diese Phase endete nach 120 Sekunden. (2) In der zweiten Reaktionsphase (B bis F bzw. 120 bis 390 Sekunden nach N_2O -Zugabe) war die Umsetzung von **104** zum Intermediat 1 noch nicht quantitativ erfolgt, doch die Reaktion zu Intermediat 2, welches **120** bzw. **121** entsprechen könnte, lief bereits ab: In dieser Zeit wurde die gemessene Extinktion also durch die molare Extinktion dreier verschiedener Komponenten (**104**, **119** und **120** bzw. **121**) definiert. Dies bedingt die Unschärfe des in der nachfolgenden Reaktionsphase auftretenden isosbestischen Punktes (I_p in Abbildung 4.118). (3) Von F bis G (390 bis 720 Sekunden nach N_2O -Zugabe) erfolgte vermutlich ausschließlich die Umwandlung von Intermediat 1 in Intermediat 2. Gleichzeitig konnten zwei isosbestische Punkte detektiert werden (siehe oben). (4) In der vierten Reaktionsphase (G bis D) wurde neben der Bildung von Intermediat 2 dessen Zersetzung beobachtet. Basis dieser Schlussfolgerung war, dass vormals isosbestische Punkte nicht mehr isosbestisch waren. (5) Nach 1520 Sekunden war Intermediat 1 nicht mehr nachweisbar und vollständig zu Intermediat 2 umgesetzt.

Zu den Zeitpunkten **B** und **D** wurde die Reaktionsmischung ESR-spektroskopisch untersucht. Die Probenpräparation erfolgte jeweils bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Proben direkt aus der Messzelle des UV/Vis-Spektrometers entnommen, in vorgekühlte ESR-Probengefäße überführt und unmittelbar auf 77 K abgekühlt wurden. Alle so erhaltenen Proben waren bei 77 K ESR-inaktiv. Mit dem Ziel, die Reaktion zwischen **104** und N_2O näher zu untersuchen, und postulierte Intermediate zu stabilisieren, wurde die Reaktionstemperatur variiert. Überraschenderweise änderte sich bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in DCM der Verlauf der Reaktion von **104** mit N_2O : Es wurden keine Absorptionsbanden detektiert, die auf die Bildung von Intermediaten schließen ließen. Stattdessen wurde bei der UV/Vis-spektroskopischen Analyse lediglich der Abbau der Absorptionsbande des Edukts **104** beobachtet (siehe Abbildung 4.123).

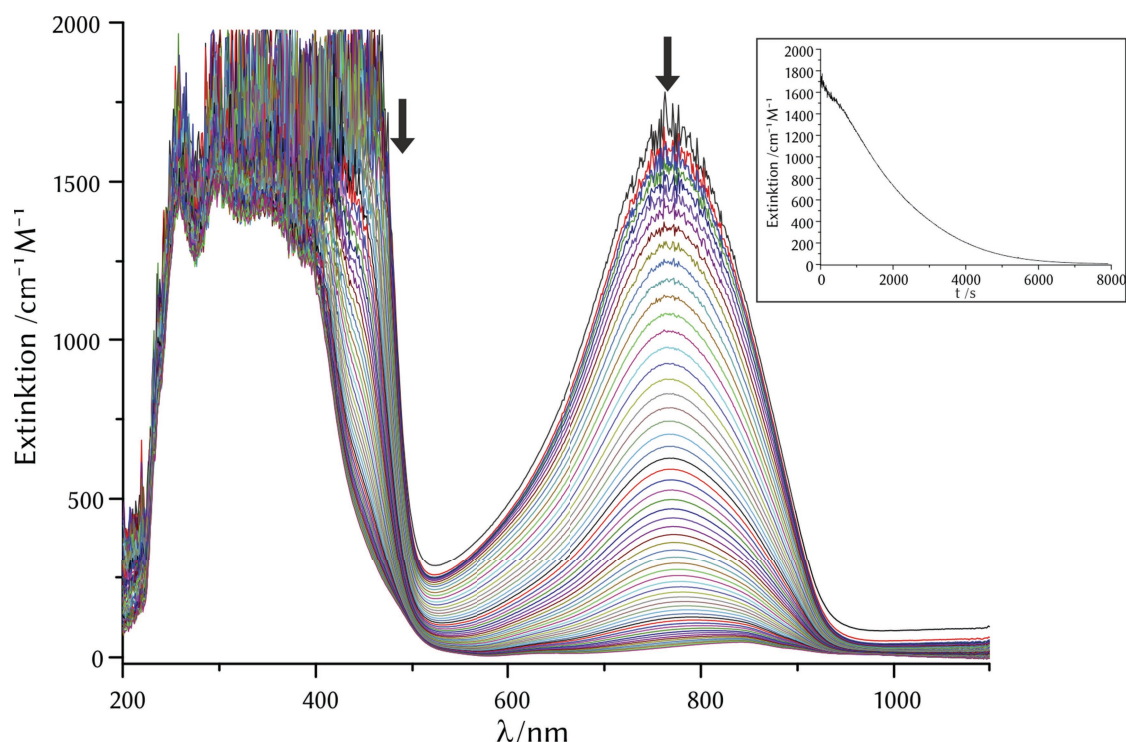


Abbildung 4.123 Zeitlicher Verlauf der UV/Vis-Spektren nach Zugabe von N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (1.76 mM) bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Im Einschub ist die zeitliche Verfolgung der Extinktion der Bande bei 782 nm aufgetragen, wobei bis etwa 1000 s nach Substratzugabe das Detektionslimit des Detektors überschritten wurde. Dadurch war das Verhältnis zwischen Absorbanz und Konzentration nicht linear und von Rauschen überlagert. Anders als bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gab es keine Anhaltspunkte für die Bildung von Intermediaten.

Die verlangsamte Abnahme der Absorptionsbande bei 782 nm – und entsprechend die langsamere Reaktion von **104** mit N_2O – war vermutlich in erster Linie auf die niedrigere Temperatur zurückzuführen. Dass aber in der Folge nicht die Absorptionsbanden der zuvor detektierten Intermediate beobachtet wurden, ließ den Schluss zu, dass die Reaktion von **104** zu Intermediat 1 durch die Temperaturverringerung stärker verlangsamt wurde als die Reaktionen von Intermediat 1 zu Intermediat 2 und die Folgereaktion von Intermediat 2. Mit diesen Schlussfolgerungen gilt qualitativ (die Annahmen zum Verhältnis von k_2 , k_3 und k_4 wurden aus Gleichung 2 übernommen):

Gleichung 3

$$k_1^{-80^\circ\text{C}} \ll k_2^{-80^\circ\text{C}} \approx k_3^{-80^\circ\text{C}} \ll k_4^{-80^\circ\text{C}}$$

Eine Temperaturverminderung hätte sich nach der Arrheniusgleichung gleichermaßen auf alle Reaktionsteilschritte einer Reaktion auswirken sollen.^[267,270] Bei Reaktionen, die Radikale involvieren, kann der Arrheniusfaktor A aber ebenfalls temperaturabhängig sein, wodurch sich Temperaturänderungen nicht gleichermaßen auf alle Teilschritte auswirken könnten.^[267,270] Im Mechanismus der Reaktion von **104** mit N_2O wurden Radikalintermediate postuliert. Deren Bildung könnte also eine Erklärung für die bei -80°C festgestellten Veränderungen im Reaktionsverlauf liefern. Die Tragfähigkeit dieser Hypothese kann nur nach der Identifizierung der Intermediate abschließend diskutiert werden.

Die Reaktion von **104** mit N_2O wurde auch bei -10°C untersucht (siehe Abbildung 4.124). Das Absorptionsmaximum von **104** bei 782 nm verringerte sich unmittelbar nach Zugabe von N_2O und war nach 100 Sekunden nicht mehr nachweisbar. Die Bildung von Intermediat 1, das dem Addukt-Nickel(II)-Komplex **119** zugeordnet worden war, erfolgte dabei nicht: Eine mit **119** assoziierte Absorptionsbande mit einem Maximum bei 802 nm wurde bei -10°C nicht detektiert. Im Zuge der Abnahme des Absorptionsmaximums von **104** bei 782 nm wurde bei 590 nm ($\epsilon_{590} = 1600 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) der Aufbau einer neuen Absorptionsbande detektiert, die ihr Maximum 100 Sekunden nach N_2O -Zugabe erreichte und eine Schulter ($\epsilon_{664} = 1380 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)

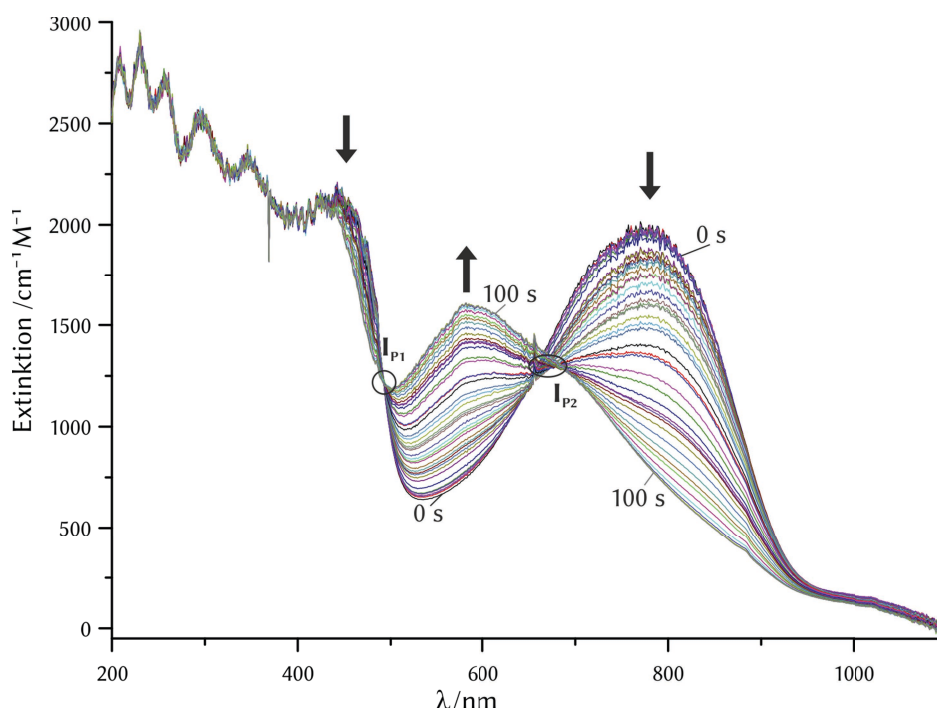


Abbildung 4.124 Änderung der UV/Vis-Spektren im Zeitraum zwischen 0 und 100 Sekunden nach Zugabe von N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (2.28 mM, $d = 0.5 \text{ cm}$) bei -10°C . Das Absorptionsmaximum bei 782 nm verringerte sich stetig und war nach 100 Sekunden nicht mehr nachweisbar. Bei 590 nm ($\epsilon_{590} = 1600 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) wurde eine Absorptionsbande detektiert, die ihr Maximum nach 100 Sekunden erreichte und eine Schulter ($\epsilon_{664} = 1380 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$) besaß. Mit I_{P1} bei 496 nm und I_{P2} bei 656 nm sind pseudo- bzw. zufällig isosbestische Punkte gekennzeichnet. Die Unschärfe dieser Punkte ist vermutlich auf das Vorliegen eines Systems mit mehr als zwei Komponenten zurückzuführen.

aufwies. Diese Bande bei 590 nm war gegenüber jener, die bei der Reaktion von **104** mit N_2O bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet worden war, um 7 nm verschoben und besaß eine um $630\text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ größere Extinktion. Ersteres könnte mit der bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ festgestellten Überlagerung mit dem Signal von **119** erklärt werden: Bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ wurde die Bildung von **119** nicht beobachtet; die Absorptionsbanden von **104** waren zum Zeitpunkt der maximalen Extinktion der Bande bei 590 nm nicht mehr nachweisbar. Die höhere Extinktion der Bande bei 590 nm sprach dafür, dass bei dieser Temperatur zum Zeitpunkt maximaler Extinktion die Konzentration von Intermediat 2 höher war (Intermediat wurde **120** bzw. **121** zugeordnet). Bei 656 nm wurde ein pseudoisosbestischer Punkt (siehe oben) detektiert, der bis 60 s nach Zugabe von N_2O eine geringe Unschärfe aufwies. Diese wies auf das Vorliegen eines Mehrkomponentensystem nach 60 Sekunden hin, das auf eine dann einsetzende Folgereaktion von Intermediat 2 hindeuten könnte. Ein weiterer über den gesamten Zeitraum der Bildung von Intermediat 2 beobachteter Überschneidungspunkt bei 496 nm war demnach nur zufällig isosbestisch (siehe oben). Nach Ausbildung der dem Intermediat 2 zugeordneten Banden sank deren Intensität wieder ab (siehe Abbildung 4.125).

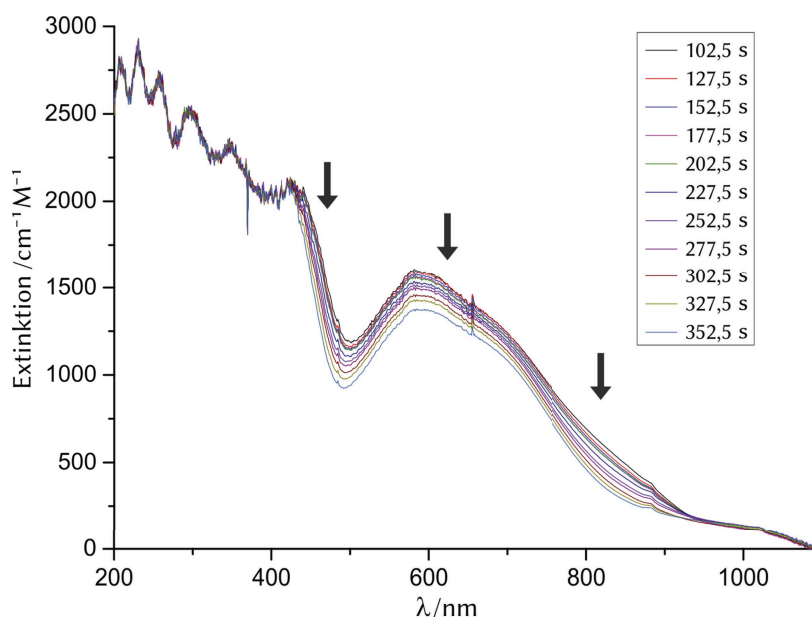


Abbildung 4.125 Änderung der UV/Vis-Spektren im Zeitraum zwischen 100 und 352,5 Sekunden nach Zugabe von N_2O zu einer Lösung von **104** in DCM (2,28 mM, $d = 0,5\text{ cm}$) bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Die Absorptionsbande bei 590 nm und deren Schulter bei 664 nm, die Intermediat 2 zugeordnet wurden, nahmen nach Erreichen ihrer maximalen Extinktion ab.

In Abbildung 4.126 wird die zeitabhängige Änderung der Extinktionen bei 590, 664 und 782 nm im Zuge der Reaktion von **104** mit N₂O bei -10 °C dargestellt.

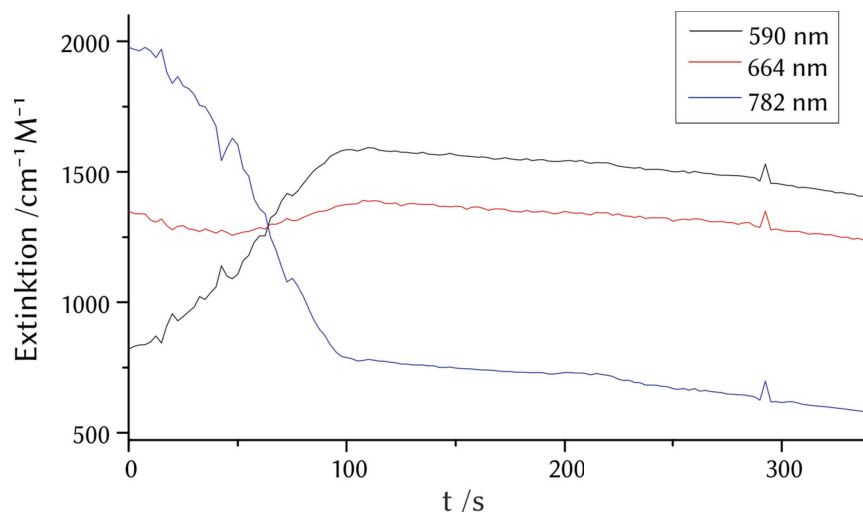


Abbildung 4.126 Zeitliche Änderung der Extinktionen bei 590, 664 und 782 nm im Zuge der Reaktion von **104** mit N₂O bei -10 °C.

Um die unterschiedlichen Reaktionsfolgen bei der Reaktion zwischen **104** und N₂O erklären zu können, bedarf es in zukünftigen Arbeiten der Identifizierung der Intermediate. Dazu sind EXAFS- und XANES-Analysen in Planung, die bis zum Abschluss dieser Arbeit noch nicht abgeschlossen waren.^{hhh} Des Weiteren könnte auch der THF-Nickel(II)-Komplex **99** hinsichtlich seiner Reaktivität gegenüber N₂O, aber auch O₂ untersucht werden.ⁱⁱⁱ Dieser stellt ein leichter zugängliches Derivat von **104** dar. Ein Vorteil wäre, dass in Lösemitteln, die Elektronenpaardonatoren darstellen, keine Rückreaktion zu den Halogenido-Nickel(II)-Komplexen **18** oder **20** zu erwarten wäre; ein möglicher Nachteil könnte eine verminderte Reaktivität von **99** sein. In zukünftigen Arbeiten sollten zudem weitere Studien zur Bestimmung des Reaktionsverhaltens von Intermediat 2 durchgeführt werden. Auch scheint es lohnenswert, **99** oder **104** mit anderen Sauerstoffdonoren wie Iodosobenzol, Pyridin-N-Oxid oder meta-Chlorbenzoesäure umzusetzen, und so einen Zugang zu Oxyl- bzw. Oxido-Nickelkomplexen zu entwickeln. An solchen Verbindungen existiert derzeit ein reges Interesse in der Wissenschaft.^[255,256,261,263,269,271] Auch ein Vergleich mit den bei der Reaktion von **104** mit O₂ bzw. N₂O detektierten Intermediaten erscheint interessant.

Im Kapitel 4.2 wurde somit die Entwicklung einer neuartigen Strategie zur Aktivierung von kleinen Molekülen an β -Diketiminato-Nickelkomplexen beschrieben (siehe Abschnitt 4.2.1): Dabei wurden kationische Nickel(II)-Komplexe erzeugt, die Nickelionen enthielten, die durch Neutralliganden wie H₂O, THF und Natriumchlorid stabilisiert wurden (siehe Abschnitte 4.2.2

^{hhh} Als besonders problematisch stellte sich der Einsatz von DCM als Lösemittel bei diesen Analysen heraus.

ⁱⁱⁱ In ersten Versuchen hierzu wurde in DCM eine Reaktion von **99** mit O₂ bzw. N₂O festgestellt.

und 4.2.3). Diese Verbindungen zeigen ein für Nickel(II)-Komplexe seltenes Reaktionsverhalten gegenüber Disauerstoff (siehe Abschnitt 4.2.5) und N_2O (siehe Abschnitt 4.2.6), aber auch gegenüber Molekülen, die C–F-, N–F- oder S–F-Bindungen besitzen (siehe Abschnitt 4.2.4). In zukünftigen Arbeiten erscheint es daher besonders interessant, die Lewis-sauren Nickel(II)-Komplexe hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens gegenüber anderen unreaktiven Molekülen wie CO, CO_2 oder Alkenen zu untersuchen. Eine Ausweitung der entwickelten Strategie auf andere Metallatome (z. B. Eisen, Kobalt oder Kupfer) könnte zudem weitere interessante Wege zur Aktivierung von kleinen Molekülen eröffnen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ein erstes Ziel der vorliegenden Arbeit bestand zunächst darin, den Bildungsmechanismus der durch PFIRRMANN erstmals dargestellten Distickstoff-Nickel(I)-Komplexe $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**52**) und $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**55**) aufzuklären;^[133,134,168] **52** und **55** waren durch Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) und Kaliumgraphit in *n*-Hexan und in Gegenwart von Distickstoff erhalten worden.^[133,134,168] Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, durch Verwendung von elementarem Kalium in *n*-Heptan bzw. *n*-Hexan und in Abwesenheit von Distickstoff, die Nickel(I)-Verbindung $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (**56**) ($x > 1$), in der das Nickelion formal von einer neutralen Kaliumbromideinheit koordiniert wird, zu isolieren. Nach Röntgenstrahlbeugungsexperimenten an Einkristallen konnten zwei Strukturisomere der Verbindung **56** identifiziert werden: Wurden die Einkristalle langsam aus *n*-Heptan gewonnen, lag **56** im Festkörper als lineares Polymer mit der diskreten Untereinheit $[(L^{tBu}Ni^I)_3(\mu_3-Br)_3K_3]$ vor. Wurden die Einkristalle dagegen durch schnelleres Abkühlen aus *n*-Hexan gewonnen, bildete **56** ein zyklisches Hexamer $[(L^{tBu}Ni^I)_6(\mu_3-Br)_6K_6]$ (siehe Abbildung 5.1). Die Isolierung dieser zyklischen Verbindungen könnten ein Hinweis auf die tatsächlich in *n*-Hexan vorliegenden Oligomere von **56** darstellen, die in Gegenwart von Distickstoff zu **52** führen. In beiden Molekülstrukturen von **56** wurde ein Nickel-Nickel-Abstand von mehr als 8 Å gefunden, der nur schwerlich eine magnetische Kopplung der Metallzentren zulassen sollte. Tatsächlich liefern Feststoffproben von **56** ein ESR-Signal: Beim Auftreten von ferro- oder antiferromagnetischen Kopplungen wäre dies nicht der Fall. Eine Kooperation mehrerer Nickelatome zur Aktivierung von Distickstoff unter Bildung von **52** kann so als unwahrscheinlich bewertet werden. Dies stand im Gegensatz zu den Ergebnissen, die HOLLAND und Mitarbeiter bei der Untersuchung der Aktivierung von Distickstoff an reduzierten β -Diketiminato-Eisen(I)-Komplexen erhalten hatten: Dort hat sich gezeigt, dass eine Kooperation zweier Eisen(I)-Zentren für eine Aktivierung von Distickstoff und die Bildung von

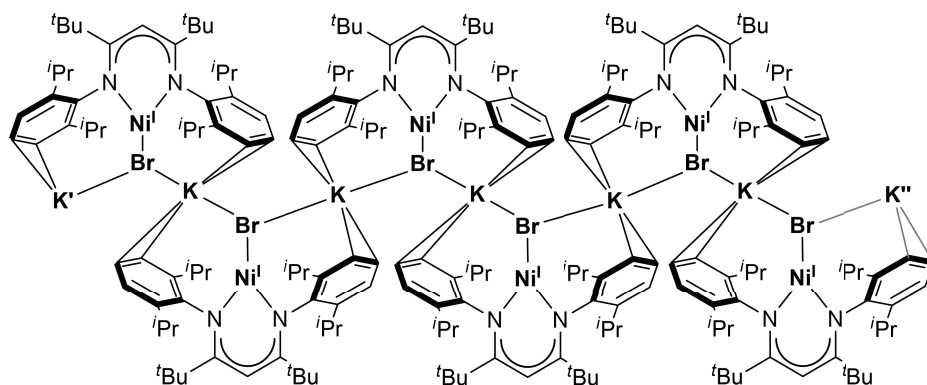


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung der Struktur von $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (**56**) ($x > 1$) im Kristall. Es konnten Kristalle von **56** gewonnen werden, in denen **56** entweder als Kettenpolymer ($K' \neq K''$) oder als ringförmiges Hexamer ($K' = K''$) vorlag.

$[(L^{tBu}Fe^{II})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**5**) unbedingt erforderlich war.^[141,142,145,146] Bei Verwendung von im Vergleich zum $[L^{tBu}]$ -Liganden sterisch weniger anspruchsvollen $[L^{Me7}]$ -Liganden kooperierten sogar drei reduzierte Eisen(I)-Fragmente bei der Aktivierung von Distickstoff, und dies führte zur vollständigen Spaltung der Distickstoffbindung eines N_2 -Moleküls.^[150–154] Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher zu prüfen, ob Nickelkomplexe mit solchen sterisch wenig anspruchsvollen Liganden ebenfalls zu einer kooperativen Distickstoffaktivierung genutzt werden können.

Nach Synthese und Charakterisierung der Nickel(II)-Komplexe $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**) und $[(L^{Me7}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**69**) wurden diese nach Reduktion hinsichtlich ihres Reaktionsvermögens gegenüber Distickstoff untersucht. Dazu wurden **67** und **69** sowohl in An- als auch in Abwesenheit von N_2 in *n*-Hexan mit Kaliumgraphit zur Reaktion gebracht. Bei Vergleich der ESR-, NMR- und IR-Spektren der jeweiligen Rohprodukte wurden identische Ergebnisse erhalten. Zusätzlich wurde das Produkt der Reaktion von **67** mit KC_8 strukturell charakterisiert: Es handelte sich um den Nickel(I)-Komplex $[(L^{Me6}Ni^I)_2]$ (**70**), der keinen Distickstoffliganden enthält. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde geschlussfolgert, dass nach der Bildung des Intermediates $K_2[(L^{Me6}Ni)(\mu_3-Br)_2]$ (**72**), das aus der Struktur von **56** abgeleitet wurde, die Dimerisierung zweier $[L^{Me6}Ni^I]$ -Fragmente unter Bildung von **70** gegenüber einer N_2 -Anbindung bevorzugt ist. Bei Nickelkomplexen mit $[L^{tBu}]$ -Liganden verhindern die raumgreifenden *N*-Arylsubstituenten die Dimerisierung, so dass – ausgehend von **56** – die Anbindung von Distickstoff erfolgt (siehe Abbildung 5.2).

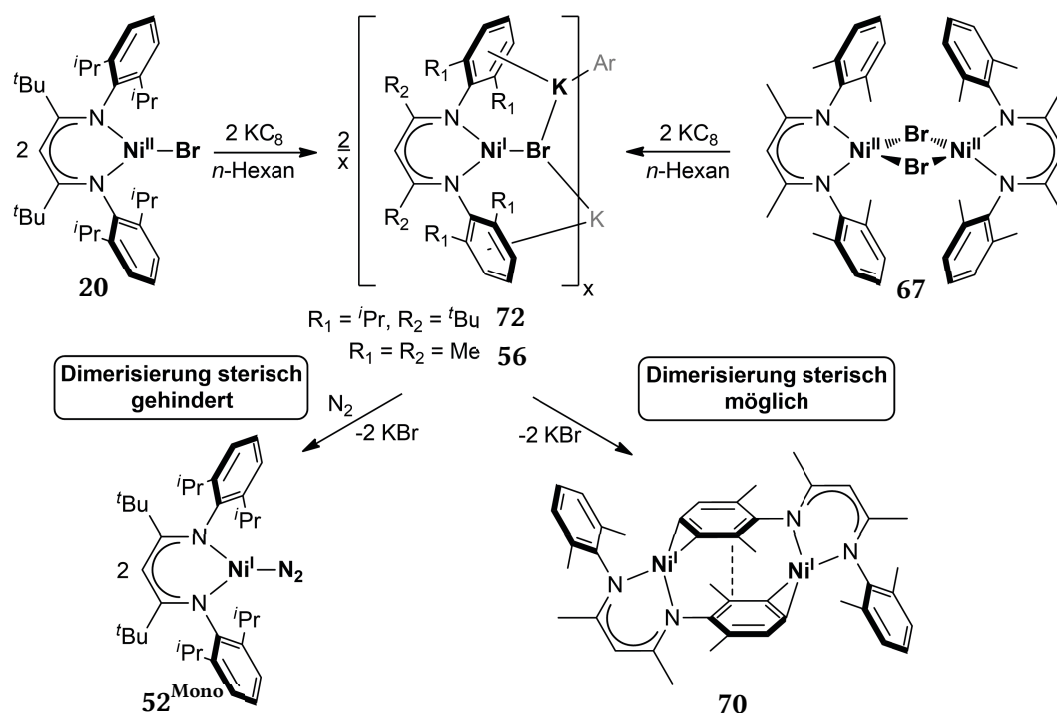


Abbildung 5.2 Die Reaktionen von **20** bzw. **67** mit KC_8 im Vergleich. Nach Reduktion bildete sich zunächst das Nickel(I)-Intermediat **56** bzw. **72**. Abhängig vom sterischen Anspruch des β -Diketiminatoliganden erfolgte entweder eine Dimerisierung oder N_2 -Aktivierung.

Nachdem sich die Distickstoff-Nickel(I)-Komplexe **52** und **55** bereits in früheren Arbeiten bei der Aktivierung kleiner Moleküle wie CO₂ oder CO bewährt hatten (siehe Abschnitt 2.2.2.3), wurde in dieser Arbeit untersucht, ob sie auch zur Aktivierung der wirksamen Treibhausgase SF₆ und NF₃, die bislang nur wenig erforscht ist (siehe Abschnitt 1.1, 1.2 und 1.4), eingesetzt werden können.

Tatsächlich gelang es, sowohl SF₆ als auch NF₃ an **52** und **55** umzusetzen. Die jeweiligen den Aktivierungen von SF₆ und NF₃ zugrunde liegenden Mechanismen wurden ausgiebig studiert. Dabei wurden Ergebnisse von *ex-* und *in-situ* ¹H-, ¹⁹F-NMR-, ESR- und Gasphasen-IR-spektroskopischen Analysen miteinander verknüpft. In Kombination mit den Ergebnissen, die bei der Untersuchung von alternativ synthetisierten Intermediaten und Produkten sowie beim Einsatz von SF₅Ph als SF₆-Derivat bzw. von TrtNF₂ als NF₃-Derivat erhalten wurden, gelang es, plausible Reaktionsmechanismen für die Substrataktivierungen zu formulieren (siehe Abschnitt 4.1.2 und Abschnitt 4.1.4).

Bei der Untersuchung der SF₆-Aktivierung durch **55** stellte sich heraus, dass der Reaktionsverlauf abhängig von dem Verhältnis der eingesetzten Edukte war (siehe Abschnitte 4.1.2.1 und 4.1.2.6). Die Reaktion äquimolarer Mengen der Reaktionspartner (Weg A) führte zum Sulfido-Nickel(II)-Komplex [(L^{tBu}Ni^{II})₂(μ-S)] (**75**) und zum Fluorido-Nickel(II)-Komplex [L^{tBu}Ni^{II}F] (**76**) in einem Verhältnis von 1:2 und mit Ausbeuten von 60% bzw. 75% (siehe Abschnitt 4.1.2.1). Intermediate dieser Reaktion waren der Nickel(I)-Komplex **52**, der sowohl isoliert als auch *in-situ* nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 4.1.2.3), und das Salz Kaliumpentafluorosulfit, das im Zuge der Reaktion als Feststoff anfiel, und indirekt nachgewiesen wurde (siehe Abschnitt 4.1.2.4). In Abbildung 5.3 ist das Reaktionsschema der SF₆-Aktivierung nach Weg A gezeigt.

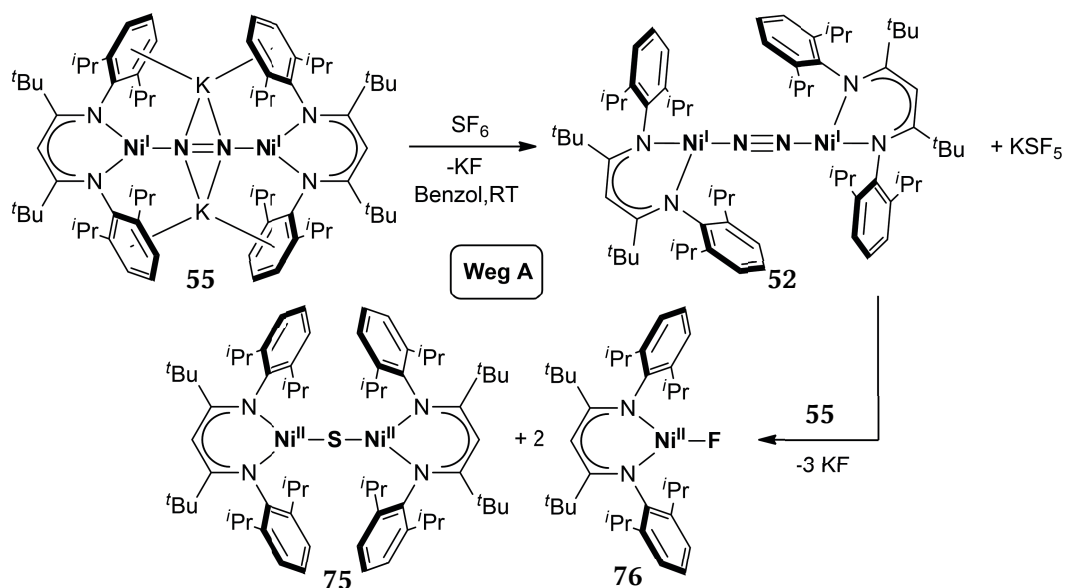


Abbildung 5.3 Reaktion äquimolarer Mengen von **55** und SF₆ (Weg A). Es wurden über das Intermediat **52** die Produkte **75** und **76** in einem Verhältnis von 1:2 gebildet.

Bei der Reaktion von mehr als fünf Äquivalenten SF_6 mit **55** veränderte sich der Reaktionsverlauf (siehe Abschnitte 4.1.2.1 und 4.1.2.6): **75** wurde in geringeren Ausbeuten erhalten, während die Ausbeute von **76** konstant blieb. Aus den Erkenntnissen, die im Zuge von Arbeiten zur Entwicklung einer alternativen Syntheseroute für **75** gewonnen werden konnten, wurde abgeleitet, dass die Bildung von **75** auf dem Weg A vermutlich über einen homodinuklearen Komplex verläuft: Terminale Nickel(II)-Sulfido-Komplexe konnten nicht isoliert werden und zersetzten sich unter Bildung von Nickelsulfid (siehe Abschnitt 4.1.2.2). Auch die Reaktion eines Überschusses SF_6 mit **55** führte zu mononuklearen Intermediaten (52^{Mono}), wodurch in der Folge der dinukleare Komplex **75** nicht gebildet wurde (Weg B; siehe Abbildung 5.4). Ein weiterer Teilaspekt ist, dass, bei der Verwendung sehr großer Überschüsse an SF_6 , dieses auch direkt mit dem Nickel(I)-Intermediat 52^{Mono} reagiert (Weg C).

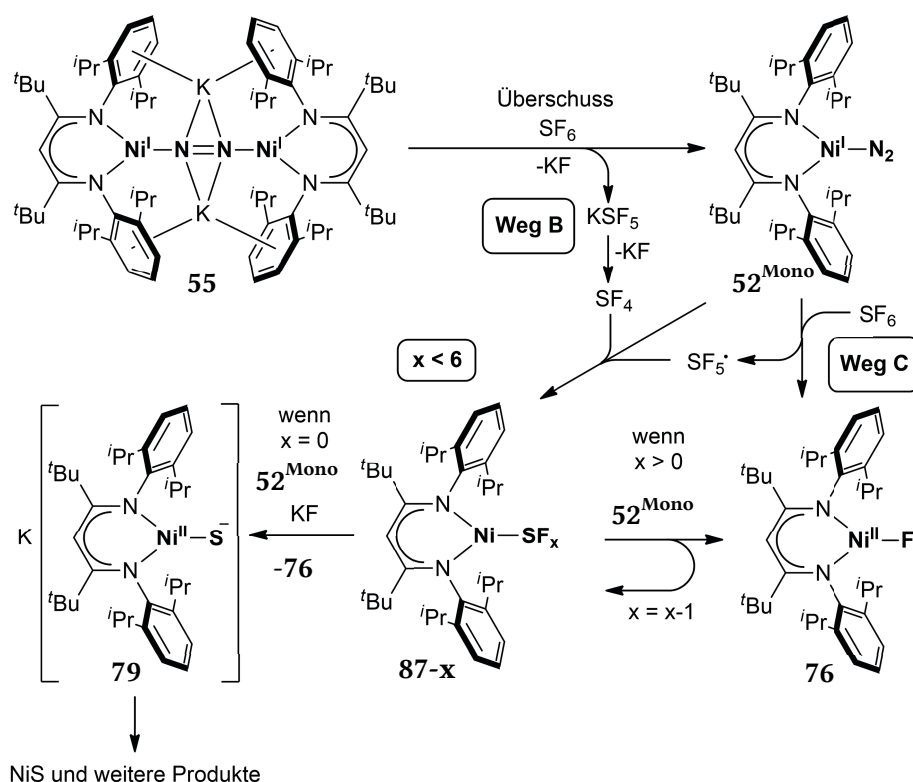


Abbildung 5.4 Postulierter Reaktionsverlauf bei der Reaktion eines Überschusses SF_6 und **55**. Bei der Reaktion wurde **55** quantitativ zu mononuklearem 52^{Mono} umgesetzt (Weg B). 52^{Mono} [KSF_5] bzw. SF_4 oder mit SF_6 (Weg C). In der Folge entstanden mononukleare Nickelintermediate, aus denen **75** nicht gebildet wurde

Der Verlauf der Reaktion von **55** bzw. **52** mit NF_3 war, anders als die Reaktion zwischen **55** und SF_6 , nicht abhängig vom eingesetzten Eduktverhältnis (siehe Abschnitt 4.1.4.9). Die Ergebnisse der *in-situ* ESR- und IR-spektroskopischen Analysen wiesen darauf hin, dass bei der Reaktion von **55** bzw. **52** mit NF_3 zunächst jeweils der N_2 -Ligand durch NF_3 substituiert wird (siehe Abschnitte 4.1.4.3 und 4.1.4.8). Anschließend erfolgt wahrscheinlich die sukzessive Reduktion des NF_3 -Liganden durch in Lösung im Überschuss vorliegende Nickel(I)-Komplexe (siehe

Abbildung 5.5). Ein Produkt dieser Reduktion ist der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76**, der mit NF_3 eine Folgereaktion eingeht. Ein weiteres Produkt der NF_3 -Reduktion wurde nicht eindeutig identifiziert. Indizien weisen aber auf die Bildung eines reaktiven stickstoffhaltigen Intermediates wie den Imidyl-Nickelkomplex $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni})\text{N}]$ (**92**) hin. Dieses bildet in Folgereaktionen (z. B. mit dem Lösemittel) ein diamagnetisches Produkt, das eine charakteristische NMR-Signatur besitzt. Diese NMR-Signatur wurden ebenfalls beobachtet, wenn der Azido-Nickel(II)-Komplex für zwei Tage in Benzol erhitzt wurde, und ein ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes aufgenommen wurde.

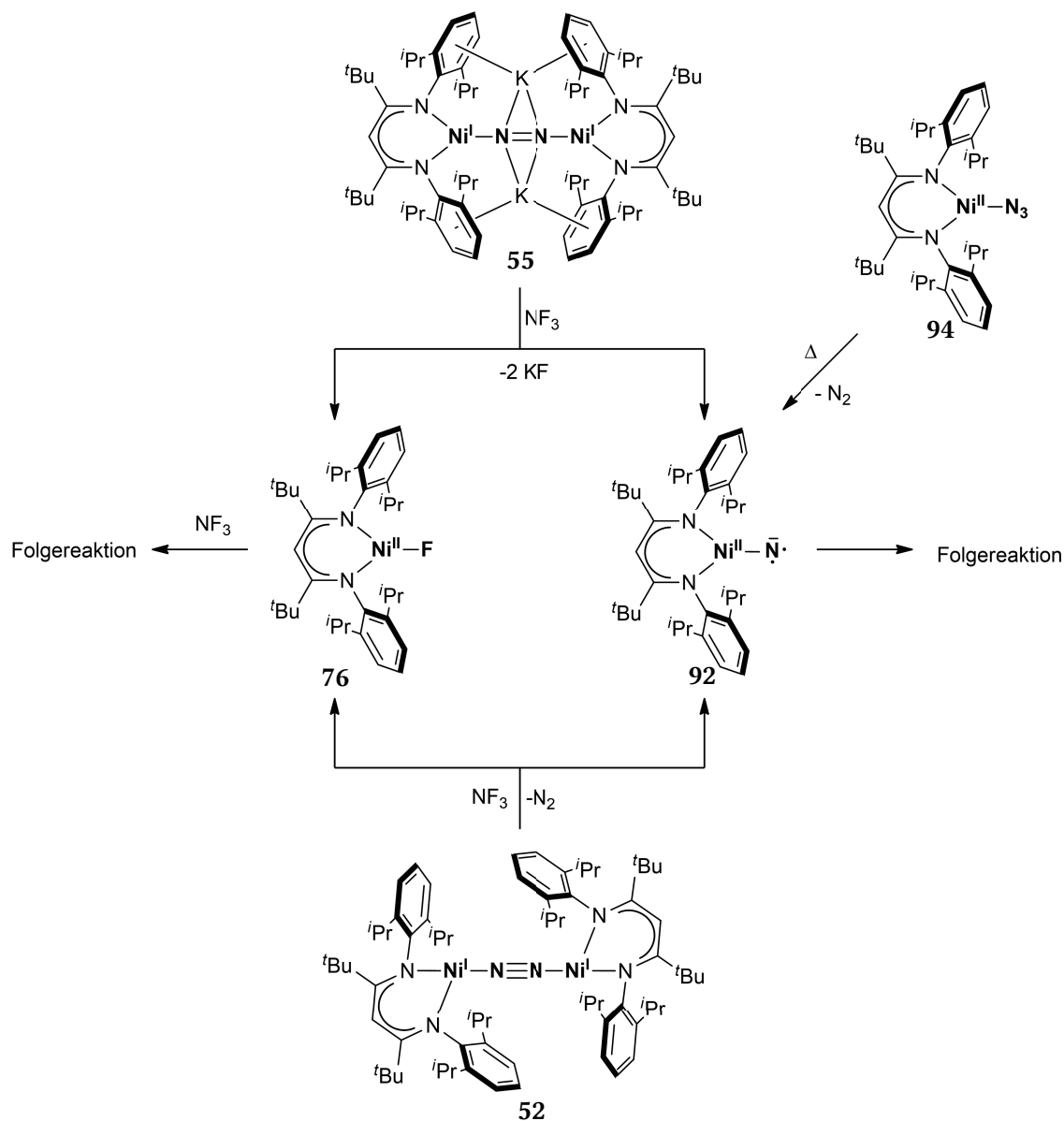


Abbildung 5.5 Reaktionen der Nickel(I)-Komplexe **55** bzw. **52** mit NF_3 . Es entstand der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76**, der eine Folgereaktion mit NF_3 eingeht, und ein Imidyl-Intermediat, das sich über eine Folgereaktion stabilisierte.

Bei den hier dargestellten Untersuchungen zur Reaktivität von **52** und **55** gegenüber NF_3 handelt es sich um das erste Beispiel einer Reaktion von NF_3 mit einem Metallkomplex. In zukünftigen Arbeiten sollte die Identifizierung des Produktes aus der Reaktion von **76** mit NF_3 in den Fokus der Untersuchungen treten. Auch die Reaktion ausgehend von **92** bietet eine Reihe von interessanten Ansatzpunkten für Folgearbeiten.

Da **76** erst der zweite Fluorido-Übergangsmetallkomplex ist, bei dem das Metallion lediglich dreifach koordiniert wird, erschienen Studien über das Reaktionsverhalten von **76** attraktiv.^[199] Ein besonderer Fokus lag dabei auf der Umsetzung von **76** zu Nickel(I)-Verbindungen, um einen Synthese- oder Katalysezyklus für die SF_6 -Aktivierung zu schließen (siehe Abschnitt 4.1.3). Bei **76** handelt es sich um eine silikophile Verbindung, wie dessen leicht zu bewerkstelligende Reaktionen mit Chlortrimethylsilan, Hexamethyldisilathian, Trimethylsilyltriflat sowie Trimethylsilylazid demonstrierten: So konnte ausgehend von **76** ein Zugang zu den Nickel(II)-Verbindungen $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**), $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{SSiMe}_3]$ (**78**), $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{OTf}]$ (**88**) sowie **94** entwickelt werden. Die Darstellung von **78** bzw. **94** waren durch Metathesereaktionen ausgehend von **20** nicht möglich gewesen (siehe Abschnitte 4.1.2.2 und 4.1.4.5).^[166] Zur Synthese von **55** wurden ausgehend von **76** drei Wege entwickelt. So ergab sich ein geschlossener Syntheseyklus für die Aktivierung von SF_6 (siehe Abbildung 5.6). Ein solcher war vor Beginn dieser Arbeit in der Literatur beispieillos.^[210–213]

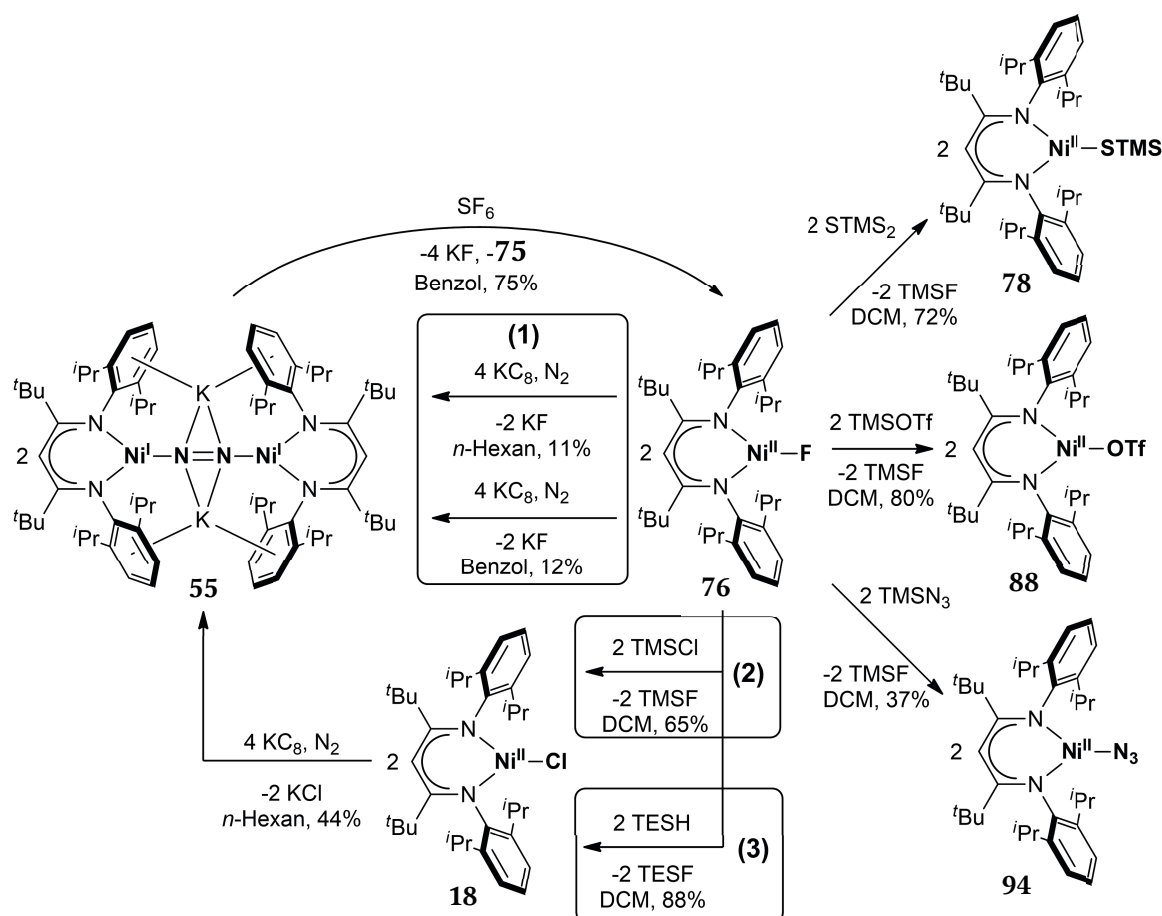


Abbildung 5.6 Geschlossener Syntheseyklus der SF_6 -Aktivierung und Reaktionsverhalten von **76** gegenüber Silanen.

Der Fluorido-Nickel(II)-Komplex **76** war als Produkt der Aktivierung von NF_3 durch **52** bzw. **55** nachgewiesen worden, ging aber eine Folgereaktion mit NF_3 ein. Dies ließ vermuten, dass Nickel(II)-Komplexe möglicherweise ebenfalls für die Aktivierung kleiner Moleküle geeignet sein könnten (siehe Abschnitt 4.2.1). Entsprechend wurde die Synthese von Verbindungen mit $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{D}]^+$ -Komplexkationen (D ist ein neutraler Elektronenpaardonator) anvisiert. Als Gegenion für solche kationischen Komplexfragmente wurde das schwach koordinierende Anion $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$) gewählt. In Metathesereaktionen waren ausgehend von **20** die Nickel(II)-Komplexe $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{aq})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**97**) und $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{THF})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**99**), zugänglich (siehe Abschnitt 4.2.2, siehe Abbildung 5.7).

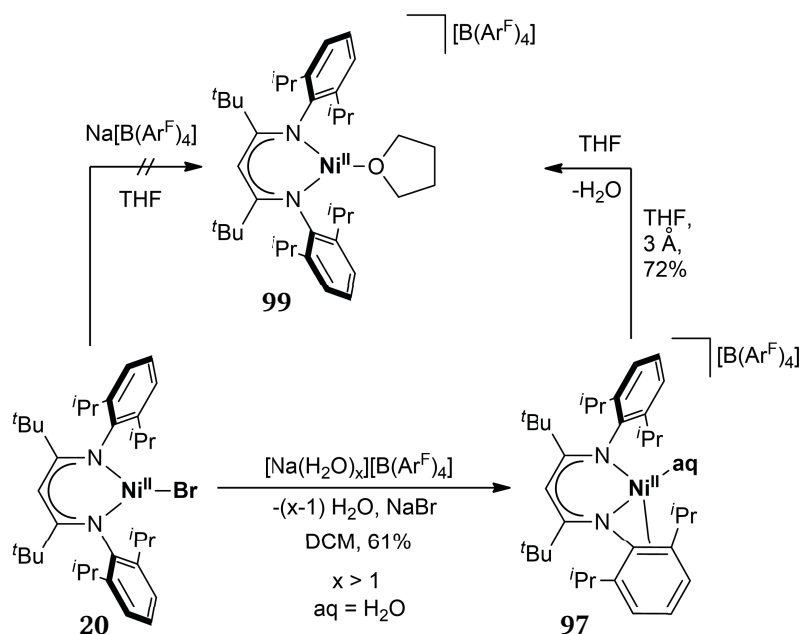


Abbildung 5.7 Darstellung kationischer Nickel(II)-Komplexe in Gegenwart von Elektronenpaardonatoren. Die Synthese von **99** ist nicht direkt möglich.

Die Reaktion von **18** mit wasserfreiem $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ führte zu den Nickel(II)-Komplexen $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**103**) und $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Na}_2][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**104**) (siehe Abbildung 5.8).

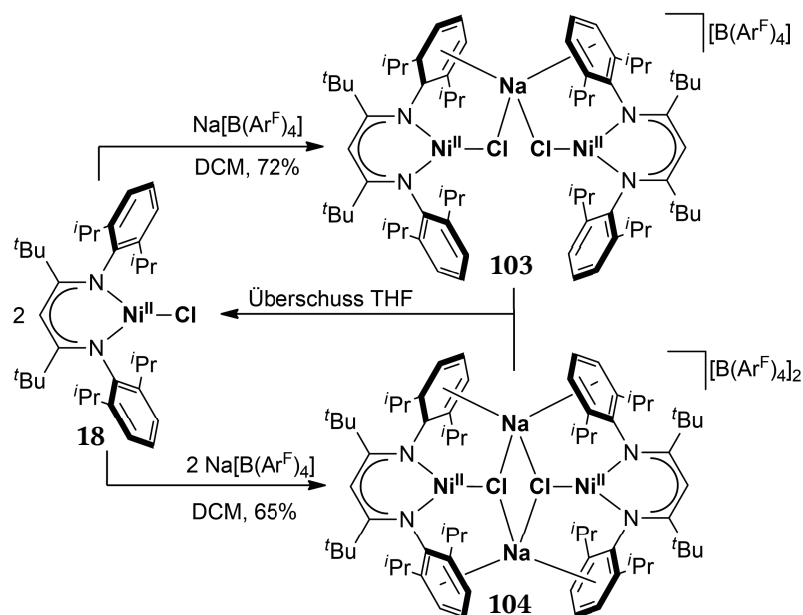


Abbildung 5.8 Darstellung kationischer Nickel(II)-Komplexe in Abwesenheit von Elektronenpaardonatoren. Die $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

In Gegenwart eines Überschusses THF reagierten **103** und **104** zum Chlorido-Nickel(II)-Komplex **18** (siehe Abschnitt 4.2.3). Bei **99** und **104** handelt es sich wahrscheinlich um sehr Lewis-saure Verbindungen, die sogar Moleküle mit C–F-, S–F- und N–F-Bindungen aktivieren, vermutlich über Intermediate wie $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-D})(\mu\text{-X})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**107**^{Cl2D2}, D = PhF, SF₅Ph, NF₃). In Gegenwart von Triethylsilan konnten die Element-Fluor-Bindungen von PhF, SF₅Ph und NF₃ unter Bildung von Fluortriethylsilan gespalten werden (siehe Abschnitt 4.2.4 und Abbildung 5.9).

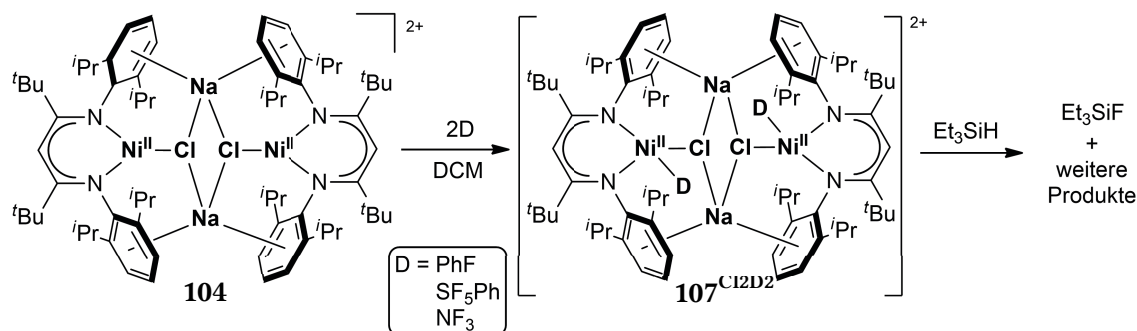


Abbildung 5.9 E–F-Aktivierung (E = C, N, S) an **104** nach Zugabe von Triethylsilan zu Lösungen von **104** und dem Substrat in DCM. Die $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Reaktionen von Nickel(II)-Komplexen mit O₂ oder N₂O wurden bislang äußerst selten in der Literatur beschrieben.^[238–241] Um Disauerstoff an Nickelzentren zu aktivieren, bedarf es einer vorherigen Reduktion zu Nickel(I)- oder Nickel(0)-Komplexen (siehe Abschnitt 4.2.5). Dennoch konnte eine Reaktion der Nickel(II)-Komplexe **99** und **104** mit O₂ beobachtet werden. Bei der Untersuchung der Reaktion bei tiefen Temperaturen, konnte ein bei –50 °C metastabiles

Organoperoxido-Nickel(II)-Intermediat UV-Vis-spektroskopisch identifiziert werden. Bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelang es sogar, zwei unterschiedliche Arten von Einkristallen zu züchten, die von diesem Produkt in unterschiedlichen Aggregationsformen gebildet wurden, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden konnte: Es wurde der dinukleare Komplex $\{[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**108**) sowie der polynukleare Komplex $\{[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_x[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_x$ (**109**, $x > 1$) isoliert ($\text{L}^{\text{tBuO}} = \text{C}(\text{OO}^-)(\text{C}(\text{tBu})\text{Ndipp})_2$, $\text{dipp} = 2,6\text{-Di-iso-propylphenyl}$). **108** könnte auch als dimeres Derivat des polymeren **109** beschrieben werden. In Kombination mit den Ergebnissen UV-Vis-spektroskopischer Untersuchungen wurde der Bildungsmechanismus des vor Kristallisation in Lösung vorliegenden Peroxido-Nickel(II)-Komplexes $[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**117**) abgeleitet (siehe Abschnitt 4.2.5). Bei der Reaktion von **104** mit O_2 bildet sich vermutlich zunächst ein Superoxido-Nickelkomplex, dessen mesomere Grenzstrukturen der β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O}_2)^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**115**) und der Nickel(III)-Komplex $[(\text{L}^{\text{tBu}})\text{Ni}^{\text{III}}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-O}_2)^-\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**116**) darstellen, und der intramolekular unter Bildung von **117** reagiert (siehe Abbildung 5.10).

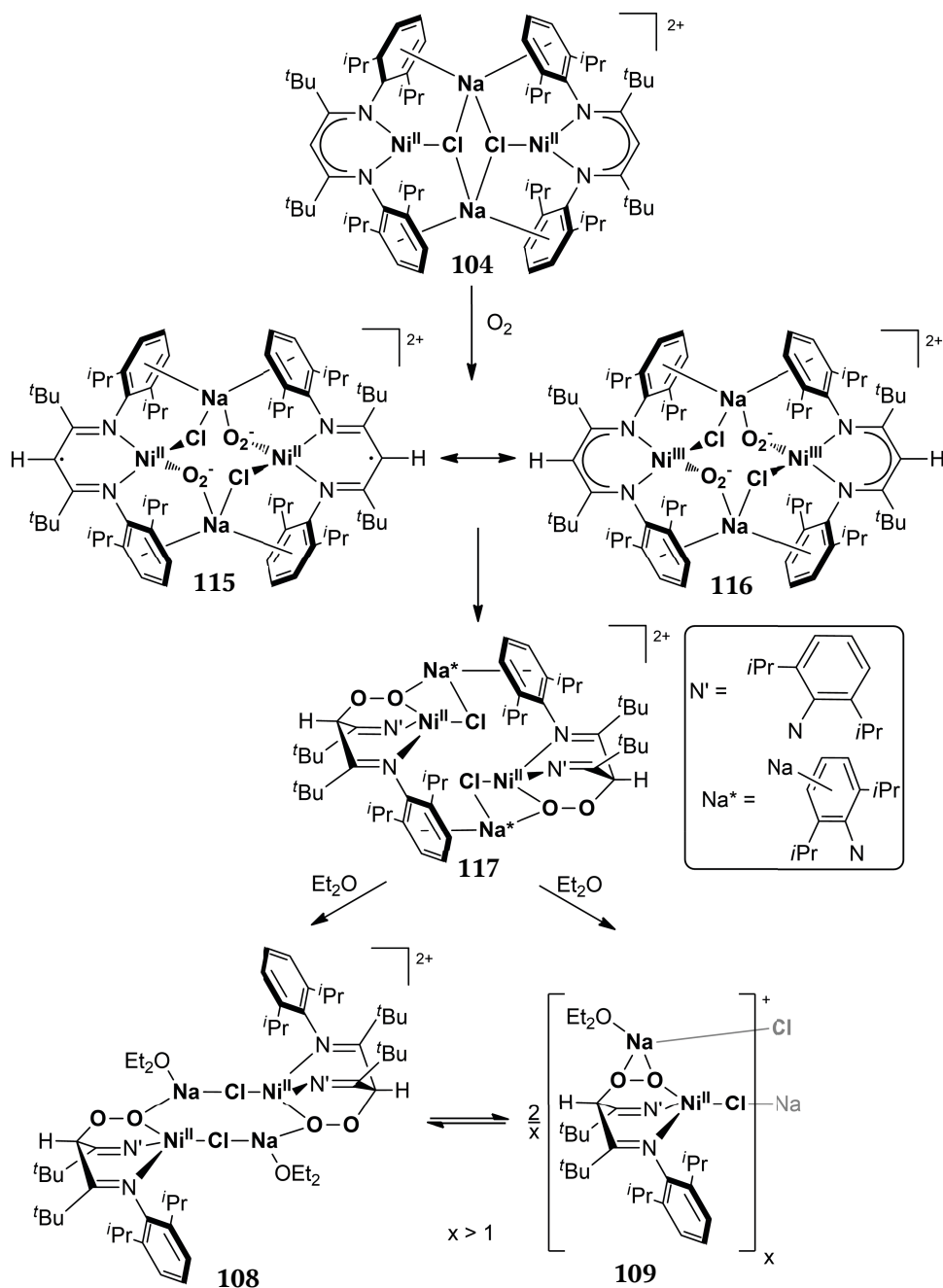


Abbildung 5.10 Abgeleiteter Reaktionsmechanismus der O_2 -Aktivierung durch **104**, unter Bildung der Peroxido-Komplexe **108** bzw. **109**. Die $[B(Ar^F)_4]^-$ -Anionen sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Reaktion des Nickel(II)-Komplexes **104** mit N_2O wurde ebenfalls UV-Vis-spektroskopisch untersucht. Dabei wurden zwei Intermediate identifiziert. Intermediat 1 wurde auf Basis der Reaktivität gegenüber externen Substraten dem Addukt-Nickel(II)-Komplex $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu-Cl)(\mu-N_2O)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**119**) und Intermediat 2 einem oxidierten Nickelkomplex, dessen elektronische Struktur zwischen den mesomeren Grenzstrukturen des Nickel(III)-Komplexes $[L^{tBu}Ni^{III}(\mu-Cl)(\mu-N_2O)^-Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**120**) bzw. des β -Diketiminyl-Nickel(II)-Komplexes $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu-Cl)(\mu-N_2O)^-Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**121**) liegen (siehe Abbildung 5.11).

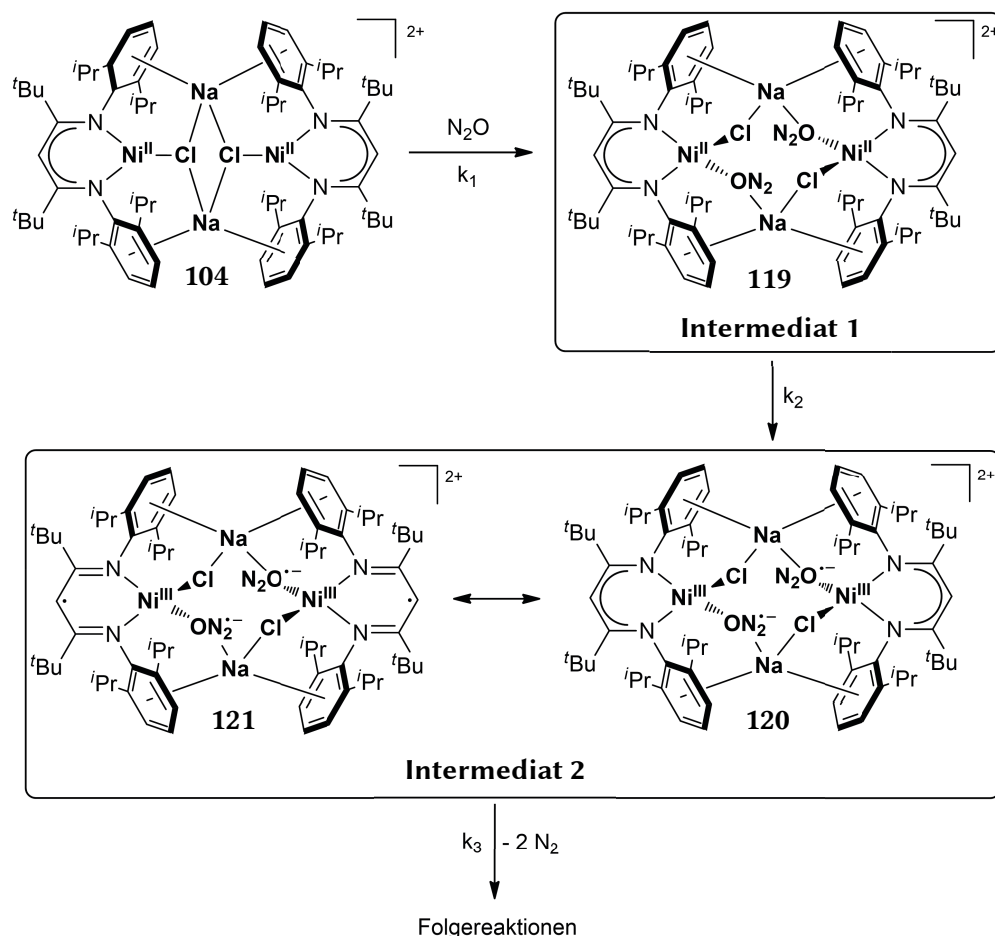


Abbildung 5.11 Abgeleiteter Mechanismus der Aktivierung von N_2O am Nickel(II)-Komplex **104**. Die $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anionen sind zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Zur Identifizierung und weiteren Charakterisierung der Intermediate der Reaktionen von **104** mit O_2 bzw. N_2O sind weitere Studien notwendig. Beispielsweise sollten in zukünftigen Arbeiten EXAFS- und XANES-Studien durchgeführt werden.^{jjj}

Es erscheint darüber hinaus interessant, die Reaktivität des THF-Nickel(II)-Komplexes **99** gegenüber N_2O und O_2 in DCM zu untersuchen. Ein Vorteil der Verwendung von **99** anstelle von **104** wäre, dass hierbei vermutlich auch Lösemittel eingesetzt werden könnten, die Elektronenpaardonatoren darstellen. Im Falle von **104** war dies aufgrund seiner hohen Reaktivität gegenüber Elektronenpaardonatoren unter Bildung von **18** nicht möglich (siehe Abschnitte 4.2.2 und 4.2.3).

Nach der erfolgreichen Umsetzung der Strategie, kationische $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ -Komplexfragmente zur Aktivierung von kleinen Molekülen einzusetzen, bietet sich nun eine Reihe von äußerst attraktiven Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten zu diesem Thema. Daneben könnte durch Reaktion von kationischen $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$ -Komplexfragmenten mit Monosauerstoffdonoren wie

^{jjj} Derartige Untersuchungen wurden zwar bereits eingeleitet, es konnten in der verfügbaren Zeit jedoch noch keine Ergebnisse erhalten werden.

Iodosobenzol oder *N*-Oxiden die Synthese von hochreaktiven Oxyl- oder Oxido-Kationen $[(L^{tBu}Ni)(O)]^+$ gelingen, deren Generierung derzeit im Fokus in vielen Forschungslaboratorien steht. Die Verwendung von kationischen β -Diketiminatokomplexen anderer Metalle könnte sich ebenfalls als lohnenswert für die Aktivierung unreaktiver Moleküle erweisen, die durch „klassische“ $[L^{tBu}M^n]^{n-1}$ -Komplexe ($M = \text{z. B. Fe, Co, Cu}$) nicht aktiviert werden können.

6 Experimenteller Teil/Techniken

6.1 Arbeitstechniken

6.1.1 Allgemeines

Alle Synthesen und Analysen feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlicher Edukte und Produkte wurden – sofern nicht anders beschrieben – bei Raumtemperatur unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde in einem Inertgaskasten (MBRAUN) unter Argon- oder Stickstoffatmosphäre, nachfolgend Glovebox genannt, oder unter Anwendung der SCHLENK-Technik an einem Vakuumrechen gearbeitet. Verbindungen, die in besonderer Weise gegenüber Elektronenpaardonatoren empfindlich waren (wie beispielsweise die Komplexe mit Distickstoff- oder Alkalimetallhalogenidliganden **52**, **55**, **103** und **104**) wurden in einer Stickstoffglovebox, in der ausschließlich Lösemittel ohne Elektronenpaardonatorfunktionen benutzt wurden, in abgedichteten Gefäßen gelagert oder direkt nach Erzeugung zur weiteren Synthese bzw. Analyse in einer solchen Glovebox verwendet. Als Inertgas wurde Argon bzw. Distickstoff mit einer Reinheit von 99.999 mol% (jeweils ALPHAGAZ™) benutzt. Bei allen Synthesen und Analysen, die fluorhaltige Komplexverbindungen involvierten, wurden – sofern nicht anders beschrieben – PFA-Geräte verwendet:^{kkk} Bei Synthesen, die Lösemittelvolumina erforderten, die größer als 30 mL waren, wurden 250 mL oder 100 mL PFA-Rundkolben mit einem speziell angefertigten Glasaufsatz, der das Arbeiten unter SCHLENK-Bedingungen ermöglichte, verwendet. Alle anderen Reaktionen wurden in Schlenkrohren, in die ein PFA-Reagenzrohr platziert wurde, durchgeführt. Für die ESR- und NMR-spektroskopischen Analysen glasempfindlicher Verbindungen wurden gekürzte PFA-Inliner mit Außendurchmessern von 3 bzw. 4 mm benutzt.

Filtrationen unter Inertbedingungen erfolgten durch Verwendung von mit WHATMAN® Glasfiltern bestückten Edelstahlkanülen. Die Filter wurden mit Teflonband an den Kanülen befestigt. Im Falle der Filtration von glasempfindlichen Verbindungen wurden gegebenenfalls Spritzenfilter aus PTFE (ROTILABO®, 0.45 µm Porengröße) benutzt. Vor Verwendung wurden die vorbereiteten Kanülen für mindestens 12 Stunden bei 60–80 °C im Trockenschrank gelagert und an einer Vakuumlinie mit Inertgas gespült.

Alle Glasgeräte und PFA-Gefäße wurden vor Verwendung für mindestens 12 Stunden (PFA-Gefäße: höchstens 24 Stunden) in KOH/*iso*-Propanol-Bädern gelagert. Anschließend wurden die Geräte für mindestens 10 Minuten in einem Bad mit verdünnter Salzsäure aufbewahrt, danach mit deionisiertem Wasser gespült und die Glasgeräte bei 60–80 °C über Nacht getrocknet. Die

^{kkk} PFA = Perfluoralkoxypolymer, ein vollständig fluorierter Kunststoff, der aus Tetrafluorethylen und Perfluoralkoxyvinylethern hergestellt wird.

PFA-Geräte wurden mit Aceton gespült und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Direkt vor Verwendung der PFA-Geräte wurden diese bei Raumtemperatur für mindestens 12 Stunden im dynamischen Vakuum oder für mindestens 24 Stunden in einer Glovebox unter einer lösemittelfreien Inertgasatmosphäre gelagert. Alle Glasgeräte, die im direkten Kontakt mit den verwendeten Verbindungen standen, wurden unmittelbar vor Verwendung mit einem Heißluftgebläse ($T = 650\text{ °C}$) im dynamischen Vakuum ($p < 10^{-2}\text{ bar}$) ausgeheizt.

Bei Arbeiten, die tiefe Temperaturen erforderten, wurden die Reaktionsgefäße mithilfe von Gemischen aus Ethanol, Diethylether oder *iso*-Propanol und Trockeneis (bei Kühlung auf -78 °C) oder Distickstoff (bei Kühlung auf andere Temperaturen) gekühlt.

6.1.2 Trocknung der Lösemittel

Die Lösemittel Acetonitril, Dichlormethan, Diethylether, *n*-Hexan, Tetrahydrofuran und Toluol wurden, wenn nicht anders beschrieben, mithilfe von Trocknungsanlagen (MBRAUN, SOLVENT PURIFICATION SYSTEM), die aluminiumoxidgeträgerte Doppelsäulen enthielten, (vor-)getrocknet und unter Inertgasatmosphäre entnommen. Anschließend wurden die aufgeführten Lösemittel genauso wie deionisiertes Wasser durch mindestens zwei Gefrier-Evakuier-Tau-Zyklen entgast und in Schlenkrohren mit einem J. YOUNG-Verschluss bis zur Verwendung gelagert.

Vorgetrocknetes, entgastes *n*-Hexan wurde über KC_8 gelagert und durch Filtration aus dem J. YOUNG-Gefäß entnommen. Vorgetrocknetes, entgastes Dichlormethan wurde zur Feintrocknung für zwei Stunden über 5 g/L P_2O_5 auf 40 °C erhitzt und anschließend destilliert und in Schlenkrohren mit einem J. YOUNG-Verschluss bis zur Verwendung gelagert.

Vorgetrocknetes, entgastes Tetrahydrofuran wurde unter Lichtausschluss über Kalium (10 g/L) in einer Inertgasatmosphäre gelagert und unmittelbar vor Verwendung für eine Stunde auf 66 °C erhitzt. Anschließend wurde das gewünschte Volumen von der Mischung abdestilliert oder umkondensiert.

Benzol wurde zur Entfernung von Thiophen zweimal mit 50 mL/L konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, dann mit Wasser, verdünnter Natronlauge und nochmals Wasser gewaschen. Danach wurde 24 Stunden über Calciumchlorid vorgetrocknet. Anschließend wurde die Mischung dekantiert, entgast, unter Inertgas mit 4 g/L Natriumhydrid versetzt und 6 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach Destillation unter einer Inertgasatmosphäre wurde das so gereinigte Benzol in einem Vorratskolben unter Inertgas über Molsieb gelagert (4 Å).

N-Heptan wurde 24 Stunden über Calciumchlorid vorgetrocknet, dekantiert und entgast. Anschließend wurden 5 g/L Natrium hinzugegeben und das Gemisch für 8 Stunden auf 98 °C erhitzt. Nach Destillation unter einer Inertgasatmosphäre wurde *n*-Heptan über Molsieb (4 Å) in einem Gefäß mit J. YOUNG-Verschluss gelagert.

Deuterierte Lösemittel wurden vor Verwendung mit Inertgas gesättigt und über Molsieb (3 Å) gelagert. C_6D_6 wurde direkt vor Verwendung durch KC_8 filtriert.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 Kernmagnetische Resonanzspektroskopie (NMR)

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte an Bruker DPX 300 NMR, Avance III 300 (^1H 300.1 MHz), Avance II 400 (^1H 400 MHz) oder Avance III 500 (^1H 500.1 MHz) Spektrometern. Für die Analysen wurden QNP-Messköpfe (DPX-300) bzw. Multikernmessköpfe (AV300, AV400, AV500) verwendet. Die Präparation der Messproben erfolgte im Fall von sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Proben in der Glovebox. Im Falle der Präparation glasempfindlicher Verbindungen wurden in die Röhrchen zusätzlich PFA-Inliner eingesetzt, in welche die zu analysierende Probelösung eingefüllt wurde. Die Messungen wurden unter Verwendung von Röhrchen mit J. YOUNG-Verschluss, ohne Rotation und – sofern nicht anders vermerkt – bei Raumtemperatur durchgeführt. Paramagnetische Proben wurden mit einer höheren Scanzahl und mit vergrößertem Signalbereich (z. B. ^1H : üblicherweise $n_s = 256$, $\text{o}_{1\text{p}} = -20$ ppm, $\text{sw} = 140$ ppm) vermessen. Die chemischen Verschiebungen δ der ^1H -NMR-, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR- und $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden relativ zu Tetramethylsilan, jene der ^{19}F -NMR-Spektren relativ zu Trichlorfluormethan und jene der ^{31}P -NMR-Spektren relativ zu Phosphorsäure in ppm angegeben. Die chemischen Verschiebungen der ^1H -NMR- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden intern auf das Restprotonensignal bzw. auf das ^{13}C -Signal des deuterierten Lösemittels (siehe Tabelle 6.1) referenziert, alle anderen chemischen Verschiebungen wurden extern kalibriert.^[272]

Tabelle 6.1 Chemische Verschiebungen der Restprotonen- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale der verwendeten Lösemittel.^[2/9]

Lösemittel	δ /ppm (^1H -NMR)	δ /ppm ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR)
Benzol- d_6	7.16	128.06
Dichlormethan- d_2	5.32	53.84
Tetrahydrofuran- d_8	1.72 / 3.58	67.21/25.31
Toluol- d_8	2.08 / 6.97 / 7.01 / 7.09	137.48 / 128.87 / 127.96 / 125.13 / 20.43
Wasser- d_2	4.79	---

Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sept = Septett, dd = Dublett von Dubletts, m = Multiplett, br = breit (als Präfix), entsprechend bedeutet brs = breites Singulett. Aufgenommene Spektren wurden unter Verwendung der Software TOPSPIN (V3.2pl3) ausgewertet und mithilfe der Software ORIGINPRO 9.1.0G (64-bit) Sr3 und CORELDRAW X6 V16.4.1.1281 zur Darstellung in dieser Arbeit verarbeitet.

6.2.2 Infrarotspektroskopie

6.2.2.1 Infrarotspektroskopie von Feststoffen (FTIR)

Die Infrarotspektren von Feststoffen wurden unter Verwendung eines FTIR-8400S Spektrometers (SHIMADZU) aufgenommen. Die Probenpräparation erfolgte in der Glovebox durch Verreiben der Feststoffe mit wasserfreiem Kaliumbromid. Anschließend wurde ein Pressling hergestellt, der im Spektrometer positioniert wurde. Der Geräteinnenraum wurde anschließend mit Distickstoff gespült und ein Spektrum aufgenommen (Scanzahl = 16, Auflösung 2 cm^{-1}). Die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden wie folgt abgekürzt: vs = sehr hoch, s = hoch, m = mittel, w = gering, vw = sehr gering.

6.2.2.2 Infrarotspektroskopie der Gasphase (FTIR)

Für die infrarotspektroskopischen Analysen der Gasphase wurde jeweils eine eigens angefertigte Gas-IR-Zelle verwendet (Zelle 1 für Reaktionen, die SF_6 involvierten: KBr-Fenster, Länge 100 mm, Gesamtvolumen 110 mL; Zelle 2 für Reaktionen, die NF_3 involvierten: AgBr-Fenster, Länge 100 mm, Gesamtvolumen 80 mL), die während der Messungen auf einem ebenfalls speziell angefertigten Podest im jeweils verwendeten Spektrometer ausgerichtet wurde. Die Zelle bestand in beiden Fällen aus zwei Kammern (Messkammer und Reaktionskammer), die über ein Glasrohr mit J. YOUNG-Hahn miteinander verbunden waren. Die Reaktionskammer besaß eine Öffnung, in der ein PFA-Inliner platziert werden konnte. An der Messkammer befand sich ein J. Young-Hahn, durch den Gase (durch ein Septum) direkt in die Messkammer gegeben werden konnten. Die Fenster der Messkammer wurden mit Epoxidharz (Zweikomponentenklebstoff, Zelle 1) bzw. einem silikonbasierten Hartwachs (Zelle 2) befestigt.

Eine typische Messung wurde wie folgt durchgeführt: Zunächst wurde die IR-Zelle für 2 Stunden evakuiert und ihre Dichtigkeit geprüft. Anschließend wurde in der Glovebox die Messzelle mit der Inertatmosphäre der Glovebox belüftet und wieder verschlossen. Das Verbindungsstück des J. YOUNG-Hahns der Messzelle wurde zusätzlich mit einem Septum verschlossen. Anschließend wurde die Eduktlösung in dem PFA-Inliner in der Reaktionskammer platziert und diese verschlossen. Nach dem Ausrichten der Zelle im Spektrometer wurde nach hinreichendem Spülen mit Distickstoff oder getrockneter Luft ein Hintergrundspektrum aufgenommen. Anschließend wurde der Verbindungshahn zwischen beiden Kammern für einige Zeit geöffnet, um eine Sättigung mit den Dämpfen des verwendeten Lösemittels sicherzustellen. Anschließend wurde der Verbindungshahn wieder verschlossen und ein IR-Spektrum aufgenommen, das als Referenzspektrum verwendet wurde. Das mit dem Edukt zu reagierende Gas wurde danach über das zuvor angebrachte Septum unter Verwendung einer gasdichten Spritze direkt in die Messkammer gegeben und nach dem Spülen des Geräteinnenraums ein IR-Spektrum angefertigt. Nach Öffnen des Verbindungshahns zwischen

den Kammern wurden sukzessive IR-Spektren aufgenommen. Die Studien zur Aktivierung von SF_6 wurden an einem FTIR-8400S Spektrometer (SHIMADZU) durchgeführt. Hierfür wurden die jeweiligen Spektren manuell aufgenommen. Die Studien zur NF_3 -Aktivierung wurden an einem FTIR-Spektrometer DIGILAB FTS 4000 durchgeführt und die Spektren automatisiert in Intervallen aufgenommen. Die erhaltenen Daten wurden mithilfe der Software ORIGINPRO 9.1.0G (64-bit) Sr3 und CORELDRAW X6 V16.4.1.1281 zur Darstellung in dieser Arbeit verarbeitet.

6.2.3 Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

6.2.3.1 ESR-Spektrometer

Die Aufnahme von Elektronenspinresonanzspektren erfolgte an einem ESR 300 X-Band-ESR-Spektrometer (BRUKER), ausgestattet mit einem Quarz-Dewar für Messungen bei 77 K, in Kooperation mit DR. A. SCHNEGG am HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR MATERIALIEN UND ENERGIE. Die Messungen wurden von C. MATLACHOWSKI oder S. TING LI durchgeführt.

Bei ESR-Analysen, die bezogen auf Aktivierung von SF_6 durchgeführt wurden, erfolgte die Messung an einem X-Band ESR-Spektrometer ESR 300 (ZWG MAGNETTECH) ausgestattet mit einem Quarz-Dewar für Messungen bei 77 K in Zusammenarbeit mit PROF. DR. EM. R. STÖßER am Institut für Chemie der HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN. Die Messfrequenz betrug 9.2 GHz. G-Faktoren wurden relativ zu einer $\text{Cr}^{3+}/\text{MgO}$ -Referenz ($g = 1.9796$) berechnet. Die Messungen wurden von C. MATLACHOWSKI oder F. F. PFAFF durchgeführt.

6.2.3.2 ESR-Analyse von Feststoffen

Für die Analyse von Feststoffen wurden diese in eine in der Mitte verschmolzene Quarzkapillare gefüllt (Länge ca. 15 mm, Durchmesser ca. 1 mm). Diese wurde in einem anschließend luftdicht verschlossenen Quarzröhrchen mit einem Innendurchmesser von 3 mm platziert und analysiert.

6.2.3.3 ESR-Analyse von gefrorenen Lösungen

Lösungen wurden in der Glovebox unter Verwendung getrockneter Lösemittel hergestellt und in Quarzröhrchen (Innendurchmesser von 3 mm) überführt. Anschließend wurden diese luftdicht verschlossen und unmittelbar auf 77 K abgekühlt. Im Falle der Präparation glasempfindlicher Verbindungen wurden in die Röhrchen zusätzlich PFA-Inliner eingesetzt (Außendurchmesser 2 mm), in welche die zu analysierende Probelösung eingefüllt wurde. Um Konzentrationsänderungen beim Abkühlen der Lösungen vorzubeugen, wurde in den Zwischenraum zwischen Inliner und Glaswand so viel des für die Probenpräparation verwendeten Lösemittels gegeben, dass die Füllhöhe der im PFA-Rohr befindlichen Lösung überschritten wurde. Nach dem luftdichten Verschließen der Probe wurde diese vorsichtig auf 77 K abgekühlt.

Sollte die Reaktion einer gelösten Verbindung und einem Gas *in-situ* verfolgt werden, wurden Quarzglasröhrchen mit J. Young-Verschluss verwendet. Die Lösungen wurden in der Glovebox wie oben beschrieben präpariert. Die Lösung wurde an einer Vakuumlinie mit 3-Wege-Hahn anschließend soweit abgekühlt, dass das Lösemittel gerade vollständig gefroren war (z. B. wurde Benzol auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt). Danach wurde das Quarzglasröhrchen evakuiert, das zu reagierende Gas zugegeben und das Quarzglasröhrchen verschlossen. Anschließend wurde die Probe aufgetaut (z. B. bei Benzol in einem Wasserbad auf ca. $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) und nach dem entsprechenden Zeitintervall auf 77 K abgekühlt. Nach der ersten Messung wurde die Probe aufgetaut (z. B. im Wasserbad) und gelagert, bis der nächste Messzeitpunkt erreicht war.

6.2.3.4 Bestimmung der Spinausbeute der Reaktionen von 52 und 55 mit NF_3

Zur Bestimmung der Spinausbeute der paramagnetischen Intermediate der Reaktionen von 52 und 55 mit NF_3 wurde die zu untersuchende Reaktionsmischung, wie in Abschnitt 6.2.3.3 beschrieben, hergestellt. Die erhaltenen Spektren wurden durch Subtraktion einer linearen Korrekturfunktion basislinienkorrigiert. Die relativen Spinkonzentrationen ($S = \frac{1}{2}$) wurden anschließend durch numerische Doppelintegration bestimmt und auf einen Standard bezogen (siehe Tabelle 6.2). Das relative Doppelintegral wurde unter Berücksichtigung der instrumentellen Parameter (Mikrowellenleistung, Temperatur, Feldmodulation und Feldstärke) aus dem absoluten Doppelintegral berechnet, wobei näherungsweise ein konstanter Wert für den Qualitätsfaktor für den Messaufbau (Q) angenommen wurde.^{III, [273]}

Tabelle 6.2 Bestimmung der Spinausbeuten den Reaktion von 52 bzw. 55 und NF_3 .

Reaktion	Zeit	relatives Doppelintegral	c(Nickel) /mM	ermittelte c(Nickel) /mM	Spinausbeute /%
52 (Standard)	---	32.3	1.74	1.74	100
52+ NF_3	5 s	21.8	1.74	1.18	67.7
52+ NF_3	10 Min	3.79	1.74	0.21	11.8
52+ NF_3	4 h	3.40	1.74	0.19	11.1
52+ NF_3	24 h	3.34	1.74	0.18	10.6
55+ NF_3	5 s	5.23	1.63	0.28	17.3
55+ NF_3	10 Min	11.32	1.63	0.61	37.4
55+ NF_3	4 h	8.9	1.63	0.48	29.5

Die Reaktionen von 52 bzw. 55 und NF_3 wurden jeweils in baugleichen PFA-Inlinern (Volumenfehler $< 10\%$)^{mmmm} durchgeführt, die in Quarzglasröhrchen platziert wurden. Die Inliner

^{III} Der sich dadurch zusätzlich ergebende Fehler liegt bei ca. 10%.

^{mmmm} Der Volumenfehler wurde durch vollständiges Füllen mit Wasser und anschließendem Auswiegen der PFA-Inliner bestimmt.

wurden jeweils 5 cm hoch mit der entsprechenden Eduktlösung befüllt. Die tatsächliche Füllhöhe der Probe musste nicht berücksichtigt werden, da diese stets oberhalb des untersuchten Bereiches lag.^{nnn, [273]} Als Referenz wurde eine ebenfalls in ein PFA-Röhrchen gefüllte Lösung von **52** in Benzol verwendet. Bei der Quantifizierung wurden der Standard und die zu untersuchende Probe unter gleichen Bedingungen vermessen.

6.2.3.5 *Verarbeitung und Simulation von ESR-Spektren*

Die Simulation des Spektrums von **52** in Benzol wurde von C. MATLACHOWSKI durchgeführt. Dafür wurde die Software WINEPR SIMFONIA (BRUKER) verwendet. Alle anderen Spektren wurden unter Nutzung der Software ORIGINPRO 9.1.0G (64-bit) Sr3 (Integration, Basislinienkorrektur und Darstellung), MATLAB® 8.0.0.783 (64-bit) R2012b (Simulation, Differenzspektren)^{ooo} und CORELDRAW X6 V16.4.1.1281 verarbeitet.

6.2.4 **Absorptionsspektroskopie (UV/Vis)**

UV/Vis-Spektroskopische Untersuchungen wurden mithilfe eines 8453 UV-Visible Spectroscopy Systems (AGILENT TECHNOLOGIES), ausgestattet mit Diodearray-Detektor (Erfassung eines Wellenlängenbereichs von 190 bis 1100 nm mit einer Auflösung von 1 nm), durchgeführt. Es wurde ein modifizierter Aufbau verwendet, bei dem ein UNISOKU Kryostat der Serie USP-203-A den Küvettenhalter ersetzt und die Temperierung von Küvetten im Bereich von +100 und -100 °C ermöglicht.^[273] Zur Kühlung im Bereich von -90 °C bis -10 °C wurde flüssiger Stickstoff verwendet.

Alle Proben wurden in einer Glovebox präpariert. Hierfür wurden Lösungen in von F. F. PFAFF optimierten Langhalsküvetten aus Quarz (Küvettenkörper: SUPRASIL®) gefüllt und diese mittels eines Septums verschlossen.^[273] Die Küvette wurde im Probenhalter platziert und der obere Rand des Kryostaten mit Knete abgedichtet. Vor der Messung wurde die Küvette für mindestens 5 Minuten bei der Messtemperatur im Kryostaten temperiert.^{ppp} Die Zugabe von Gasen erfolgte über einen vorher mehrfach gespülten Ballon, der an einer Spritze befestigt wurde, und einen großen Überschuss des jeweiligen Gases (O₂ oder N₂O) enthielt. Eine Ausgleichskanüle stellte den Gasdurchfluss sicher. Direkt vor Beginn der Zugabe der jeweiligen Gase wurden die UV/Vis-Spektren automatisiert in Intervallen aufgenommen. Nach Verbrauch des Gases (üblicherweise ca. 5 Minuten nach Beginn der Zugabe) wurden der Ballon und die Ausgleichskanüle entfernt.

ⁿⁿⁿ Der sensitive Bereich des Resonators hatte eine Höhe von 2 cm.^[273]

^{ooo} Die Pulversimulationen wurden unter Verwendung der Funktion PEPPER von EASYSPIN 5.0.12 in MATLAB durchgeführt.

^{ppp} Dabei wurde ein Argonüberdruck in der Küvette durch eine an die Argonversorgung angeschlossene Kanüle, die durch das Septum gestochen wurde, sichergestellt (p = 1.05-1.15 bar).

Zur Bedienung des Spektrometers wurde die Software UV-VISIBLE CHEMSTATION verwendet. Die erhaltenen Spektren wurden unter Nutzung der Software ORIGINPRO 9.1.0G (64-bit) Sr3 und CORELDRAW X6 V16.4.1.1281 verarbeitet.

6.2.5 Elementaranalyse (EA)

Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden mit einem Elementaranalysator EURO EA 3000 (HEKATECH) vom analytischen Service des Instituts für Chemie der HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus zwei Messungen. Bei fluor- oder siliziumhaltigen Proben wurde eine Einfachanalyse durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in einer Glovebox. Dabei wurden 0.5-0.7 mg (fluor- und siliziumhaltige Proben) 0.7-1.7 mg (alle anderen Proben) der zu analysierenden Substanz in aus Silber bestehende Transportschiffchen gefüllt und diese anschließend gefaltet. Bei besonders empfindlichen Proben wurden zwei ineinander gesteckte Transportschiffchen verwendet. Fluorelementaranalysen wurden durch S. BÄBLER der Arbeitsgruppe KEMNITZ durchgeführt. Dabei wurde die zu untersuchende Substanz mithilfe eines Soda-Pottasche-Aufschlusses in einer Intergasatmosphäre aufgeschlossen und der Gehalt der Probe mittels einer fluorsensitiven Elektrode bestimmt.

6.2.6 Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammetrische Messungen erfolgten bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre in elektrochemischen Zellen unter Verwendung eines GAMRY Reference 600 Potentiostaten. Die Drei-Elektroden-Anordnung bestand aus einer ALS 3 mm Platin-Scheiben-Arbeits Elektrode, einer RADIOMETER M241Pt-Gegenelektrode und einem Platindraht als Pseudoreferenzelektrode. Untersucht wurden Lösungen der zu untersuchenden Substanz (2 mM) in DCM, die 100 mM TBAP (Tetra-*n*-butylammoniumhexafluorophosphat) enthielten. Es wurde bei Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 100 und 400 mV/s gemessen. Am Ende jeder Messung wurde Ferrocen als interner Standard hinzugegeben und gegen Fc/Fc^+ referenziert (Fc = Ferrocen, Fc^+ = Ferrocenium). Die zu untersuchenden Lösungen wurden in der Glovebox hergestellt und anschließend durch ein Septum direkt vor der Analyse in die elektrochemische Zelle gespritzt.

Für die Messung wurde die Software GAMRY 3.2 verwendet. Die erhaltenen Daten wurden mit der Software ORIGINPRO 9.1.0G (64-bit) Sr3 und CORELDRAW X6 V16.4.1.1281 zur Darstellung in dieser Arbeit verarbeitet.

6.2.7 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive röntgenspektroskopische Analyse wurde an einem Philips CM200-Mikroskop mit LaB_6 -Kathode, einer CCD-Kamera (Gatan, Auflösung 2048x2048) und einer EDX-Komponente angefertigt. Die Messungen wurden mit einer Primärenergie von 25 keV

durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte durch Aufkleben der Probensubstanz auf einen Probenträger in der Glovebox. Der Probenträger wurde anschließend an Luft transportiert. Die Analyse wurde von J. NOACK durchgeführt.

6.2.8 Strukturanalysen an Einkristallen durch Röntgenstrahlbeugung

Die Röntgenkristallstrukturanalysen wurden durch Dr. B. BRAUN, N. FRANK, F. SCHAX und Dr. S. MEBS in der Röntgenabteilung des Instituts für Chemie durchgeführt. Die Strukturbestimmungen erfolgten an geeigneten Einkristallen durch Röntgenstrahlbeugungsexperimente mithilfe der Diffraktometer IPDS-2T (STOE & CIE) bzw. D8 Venture APEX-II CCD (BRUKER). Einkristalle temperaturunempfindlicher Verbindungen wurden in der Glovebox auf Objektträgern in Perfluoralkylether präpariert und außerhalb der Glovebox mithilfe eines Lichtmikroskops selektiert. Temperaturempfindliche Verbindungen wurden direkt aus dem für die Kristallisation verwendeten Gefäß mithilfe eines vorgekühlten Spatels entnommen. Die Kristalle wurden unter einem Lichtmikroskop, das mit einer gekühlten Kristallisationsschale mit Perfluoralkylether ausgestattet war, selektiert. Nach Selektion geeigneter Einkristalle wurden diese mit Silikonfett auf einem Glasfaden (IPDS-2T) bzw. auf einem Nylon-Ring (D8 Venture APEX-II CCD) befestigt, der im Diffraktometer in einem kühlen Stickstoffstrom (100 K) platziert wurde. Die Messungen wurden mit Mo- K_{α} - (0.71073 Å) bzw. Cu- K_{α} -Strahlung (1.54178 Å) durchgeführt. Bei der Strahlungsquelle handelt es sich um einen versiegelten Röhrengenerator mit einem Graphitmonochromator. Die Korrektur der Lorentz- und Polarisierungseffekte erfolgte nach abgeschlossener Messung und Datenreduktion. Die Strukturen wurden mithilfe direkter Methoden (SHELXS-97) gelöst und durch „full-matrix least-square“-Prozeduren basierend auf F^2 für alle gemessenen Reflexe verfeinert (SHELXL-97).^[274] Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome an ihren idealisierten Positionen eingeführt und nach dem Reitermodell verfeinert. Zur Darstellung der Molekülstruktur wurde die Software DIAMOND 3.2 mit der Render-Software POV-RAY 3.7 verwendet.

6.3 Ausgangsstoffe und verwendete Reagenzien

6.3.1 Kommerziell erworbene Reagenzien

Tabelle 6.3 Kommerziell erworbene Reagenzien.

Anbieter	Reagenz
ABCR	[Bu ₄ N]PF ₆ , [Me ₄ N]F, 18-Krone-6, Kalium, KH, Natrium, XeF ₂ ,
ACROS	<i>n</i> -BuLi (2.5 M Lösung in <i>n</i> -Hexan)
AIR LIQUIDE	Ar (5.0), NF ₃ (UHG), N ₂ O (5.0), O ₂ (4.5), N ₂ (5.0)
EURISO-TOP	C ₆ D ₆ , CD ₂ Cl ₂ , THF-d ₈ , Toluol-d ₈
SIGMA-ALDRICH	D ₂ O, KBet ₃ H (1.0 M in THF), Me ₄ Si, Na[B(Ar ^f) ₄], NF ₂ Trt, PhF, PPh ₃ , SF ₅ Ph, TESH, TMSCl, TMSN ₃ , TMS ₂ S,
SOLVAY	SF ₆ (UHG)
unbekannt	S ₈ , Li ₂ S, Na ₂ S, SCl ₂ , TMSOTf, Ferrocen, Pentafluorpyridin

6.3.2 Synthesen literaturbekannter Ausgangsverbindungen

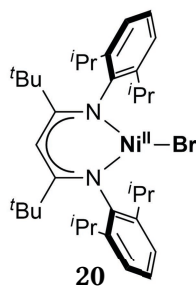
Die Verbindungen L^{tBu}H,^[93] L^{Me6}H,^[158] L^{Me7}H^[150] und NiBr₂·dme^[168] wurden nach Literaturmethoden synthetisiert.

6.3.3 Variation von Synthesen literaturbekannter Ausgangsverbindungen

6.3.3.1 Synthese von KC₈

Kalium wurde mit 10 ml Diethylether gewaschen, um am Kalium anhaftende Reste von Paraffinöl zu beseitigen. Unter vermindertem Druck (dynamisches Vakuum) wurden bei Raumtemperatur Reste von Diethylether entfernt. Anschließend wurde verfahren wie von PFIRRMANN beschrieben.^[168] Im molaren Verhältnis 8:1 wurde fein gepulvertes Graphit zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit einem Heißluftgebläse (600 °C) im statischen Vakuum gleichmäßig erhitzt, bis das Kalium vollständig geschmolzen war. Bei gleichzeitiger kräftiger Vermischung wurde solange erhitzt, bis ein homogenes bronzefarbenes Pulver entstanden war und sich an der Wand des Reaktionsgefäßes keinerlei Reste sublimierten Kaliums mehr befanden.

6.3.3.2 Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**)

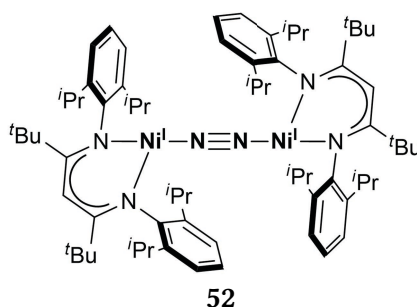


Die Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) erfolgte in Anlehnung an die von PFIRRMANN entwickelte Darstellung.^[168] Zu einer Lösung von 6.9 g (13.7 mmol) des Ligandenvorläufers $[L^{tBu}H]$ in 40 mL THF wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam 6.0 mL (15.0 mmol, 1.1 Äq) einer Lösung von *n*-Buthyllithium in *n*-Hexan (2,5 M) gegeben. 10 Minuten nach Zugabe wurde die Kühlung entfernt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach zwei Stunden wurde die gelbe Lösung zu einer violetten Suspension von 4.2 g (13.7 mmol) $NiBr_2 \cdot dme$ in 60 mL THF gegeben und für mindestens 16 Stunden auf $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Anschließend wurde die dunkelgrüne Suspension filtriert. Der Rückstand wurde so lange mit THF extrahiert, bis der Extrakt nicht mehr dunkelgrün war. Alle flüchtigen Bestandteile der vereinigten Lösungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde durch Gefrier-Tau-Zyklen zu einem grünen Pulver verarbeitet. Dieses wurde für zwölf Stunden unter vermindertem Druck bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das Pulver wurde dreimal mit 30 mL Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde unter vermindertem Druck auf etwa 20 mL konzentriert und dabei auf $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Die warme Suspension wurde vorsichtig mit 30 mL Diethylether überschichtet und für 16 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Die entstandenen schwarzen, blockförmigen Kristalle (4.30 g) wurden durch Filtration isoliert und zunächst mit 15 mL *n*-Hexan und anschließend mit 15 mL Diethylether gewaschen. Die Mutterlauge konnte noch ein weiteres Mal zur Kristallisation verwendet werden: Hierfür wurden alle flüchtigen Bestandteile unter verminderten Druck entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan gelöst. Unter vermindertem Druck wurde auf etwa 5 mL konzentriert und mit 10 mL Diethylether überschichtet. Nach Lagern der Lösung für 20 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden die entstandenen Kristalle nach Isolierung mit 5 mL *n*-Hexan und anschließend mit 5 mL Diethylether gewaschen. Es wurden insgesamt 6.50 g (10.1 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) in einer Ausbeute von 74% erhalten. Die ermittelten analytischen Daten stimmten mit den literaturbekannten Werten überein.^[168] Zusätzlich wurden ^1H -NMR-spektroskopische Daten aufgenommen:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 32.9 (brm, 4 H, *m*-ArH), 22.1 (brs, 4 H, CHMe₂), 6.4 (d, 12 H, Me₂CH), 5.7 (d, 12 H, Me₂CH), 2.4 (s, 18 H, *t*-Bu), -18.5 (brm, 2 H, *p*-ArH), -140.8 (brm, 1 H, α-HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).^{qqq}

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 24.7 (brm, 4 H, *m*-ArH), 16.4 (brs, 4 H, CHMe₂), 4.8 (d, 12 H, Me₂CH), 4.5 (d, 12 H, Me₂CH), 2.1 (s, 18 H, *t*-Bu), -10.6 (brm, 2 H, *p*-ArH), -98.8 (brm, 1 H, α-HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).

6.3.3.3 Synthese von [(L^{*t*Bu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (52)

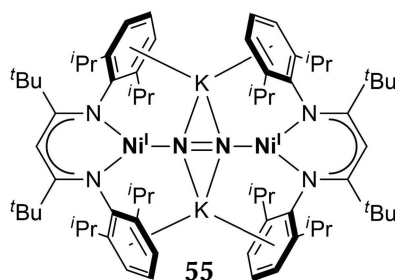


Die Synthese von [(L^{*t*Bu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (**52**) erfolgte in Anlehnung an die von PFIRRMANN entwickelte Darstellung.^[133,134,168] 400 mg (0.62 mmol) [L^{*t*Bu}Ni^{II}Br] (**20**) und 93 mg (0.69 mmol) KC₈ wurden in 80 mL Benzol in Gegenwart von N₂ suspendiert. Nach 16 Stunden wurde die braune Suspension filtriert. Das Filtrat wurde auf 50 °C erwärmt und auf 15 mL konzentriert. Anschließend wurde die Lösung langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Innerhalb von 16 Stunden wurde die erste Fraktion großer brauner Kristalle von **52** erhalten. Nach Filtration und Konzentrieren der Mutterlauge auf 5 mL wurde diese mit 10 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -30 °C gelagert. Nach 72 Stunden lieferte die Filtration eine zweite Fraktion braunen Feststoffs von **52**. Insgesamt wurden 218 mg (0.19 mmol, 61%) [(L^{*t*Bu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (**52**) isoliert. Die ermittelten analytischen Daten stimmten mit den literaturbekannten Werten überein.^[133,134,168] Zusätzlich wurde eine ESR-Analyse von **52** in Benzol durchgeführt.

ESR-Simulationsparameter (Benzol, 77 K, 9.2 GHz): $g_{||} = g_x = g_y = 2.118$, $g_{\perp} = g_z = 2.441$.

^{qqq} Ein ¹H¹H-COSY-NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.2 gezeigt und bestätigte die Zuordnung der Resonanzen.

6.3.3.4 Synthese von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55)



Die Synthese von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) erfolgte in Anlehnung an die von PFIRRMANN entwickelte Darstellung.^[133,134,168] 250 mg (0.37 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) und 159 mg (1.18 mmol, 3.2 Äq) KC_8 wurden in 50 mL Benzol in Gegenwart von N_2 suspendiert. Nach 16 Stunden wurde die violette Suspension filtriert. Der Rückstand wurde mit Benzol extrahiert bis der Extrakt keine tiefviolette Farbe mehr aufwies. Die vereinigten Lösungen wurden bei 40 °C auf 20 mL konzentriert, über einen Zeitraum von 8 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 10 Stunden gelagert. Anschließend wurde filtriert. Der kristalline schwarze Rückstand wurde mit kaltem *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Die Mutterlauge wurde auf 5 mL Benzol konzentriert und mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet. Nach 5 Tagen wurde filtriert und der Rückstand getrocknet. Es wurden insgesamt 139 mg (0.11 mmol, 59%) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) als schwarzer kristalliner Feststoff isoliert. Die ermittelten analytischen Daten stimmten mit den literaturbekannten Daten überein.^[133,134,168]

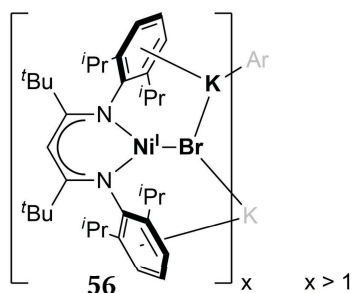
6.3.3.5 Synthese von $[L^{Me_6}Li(THF)]$

Die Synthese wurde in Anlehnung an die von ROESKY und Mitarbeitern publizierte Darstellung von $[L^{Me_6}Li(OEt_2)]$ durchgeführt.^[275] Bei -90 °C wurden portionsweise 4 mL einer Lösung *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (10 mmol, 1.1 Äq, 2.5 M) zu einer Lösung von 2.79 g (9.09 mmol, 1 Äq) $L^{Me_6}H$ in 30 mL THF gegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand dreimal mit 30 mL *n*-Hexan extrahiert. Der Extrakt wurde auf 30 mL konzentriert und für drei Tage bei -30 °C gelagert. Die Suspension wurde filtriert. Aus dem Filtrat wurde eine zweite Fraktion des Feststoffes gewonnen: Das Volumen des Filtrats wurde auf 5 mL konzentriert und die Lösung für zwei Wochen bei -30 °C gelagert. Das als zweite Fraktion erhaltene Pulver wurde mit 5 mL *n*-Hexan bei -30 °C gewaschen. Insgesamt wurden 2.76 g (7.2 mmol, 79%) $[L^{Me_6}Li(THF)]$ als blassgelber, polykristalliner Feststoff isoliert.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 7.09 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 4 H, *m*-ArH), 6.93 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, *p*-ArH), 4.98 (s, 1 H, α -HC(CMeNAr)₂), 2.84 (m, 4 H, α -CH₂ (THF)), 2.23 (s, 12 H, *o*-MeAr), 1.82 (s, 6 H, MeCNAr), 0.86 (m, 4 H, β -CH₂ (THF)).

6.4 Synthesen

6.4.1 Synthese von $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (**56**)



Methode 1

150 mg (0.23 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) und 100 mg (2.56 mmol, 10.9 Äq) elementares Kalium wurden in 100 mL frisch getrocknetem *n*-Hexan^{rrr} auf 68 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Temperatur auf 60 °C vermindert und solange vorsichtig gerührt, bis das Kalium vollständig aggregiert war. Anschließend wurden etwa 75% des Volumens der Lösung in ein auf 60 °C vorgewärmtes Gefäß überführt. Die Lösung wurde bei 60 °C auf 30 mL konzentriert. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung anschließend für 24 Stunden gelagert. Die Temperatur wurde danach auf 40 °C verringert. Nach Lagerung für weitere 24 Stunden wurde die Wärmequelle entfernt. Nach einer Woche konnten nach Filtration und Waschen mit 5 mL *n*-Hexan 37 mg (54 μmol, 22%) $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (**56**) in Form von roten prismenförmigen Kristallen isoliert werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte, dass **56** in diesen Kristallen als Hexamer $[(L^{tBu}Ni^I)_6(\mu_3-Br)_6K_6]$ vorlag.

Methode 2

100 mg (0.16 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) und 100 mg (2.56 mmol, 16.4 Äq) elementares Kalium wurden in 150 mL frisch getrocknetem *n*-Heptan auf 99 °C erhitzt. Nach zwei Stunden wurde die Temperatur auf 60 °C vermindert und solange vorsichtig gerührt, bis das Kalium vollständig aggregiert war. Anschließend wurden etwa 75% des Volumens der Lösung in ein auf 60 °C vorgewärmtes Gefäß überführt, wobei die dabei verwendete Transferkanüle ebenfalls vorgewärmt wurde. Anschließend wurde auf 90 °C erhitzt und das Volumen der Lösung auf 30 mL konzentriert. Jeweils nach 24 Stunden Lagerung wurde die Temperatur der Lösung um 10 K verringert. Nachdem die Lösung schließlich 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert worden war, konnten durch Filtration und Waschen mit 5 mL *n*-Hexan 40 mg (59 μmol, 37%) $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (**56**) in Form von großen roten Kristallen isoliert werden. In diesen Kristallen lag **56** als Polymer vor.

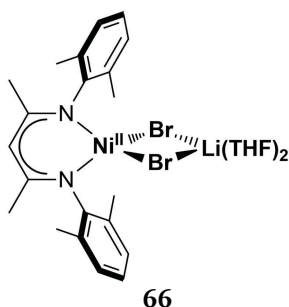
^{rrr} Hierfür wurde vorgetrocknetes *n*-Hexan in Gegenwart von Kalium auf 68 °C erhitzt, umkondensiert und entgast, um auch Spuren von Distickstoff zu entfernen.

ESR-Simulationsparameter (Feststoff, 77 K, 9.46 GHz): $g_x = 2.277$, $g_y = 2.197$, $g_{\perp} = g_z = 2.164$.

6.4.2 Reaktion von $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (56) mit Distickstoff

37 mg (54 μ mol) $[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (56) wurden in *n*-Hexan in Gegenwart von Distickstoff suspendiert. Nach 16 Stunden wurde filtriert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden 21 mg (18 μ mol, 67%) $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) in Form eines braunen Pulvers erhalten. Das IR-Spektrum stimmte mit jenem in den angegebenen Quellen überein.^[133,134,168]

6.4.3 Synthese von $[L^{Me_6}Ni^{II}(\mu-Br)_2Li(THF)_2]$ (66)



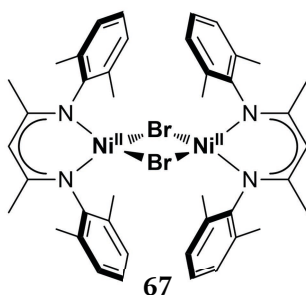
Eine Lösung von 2.46 g (6.42 mmol) $[L^{Me_6}Li(THF)]$ in 30 mL THF wurde zu einer Suspension von 1.98 g (6.42 mmol, 1 Äq) $NiBr_2 \cdot dme$ in 30 mL THF gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 22 Stunden auf 66 °C erhitzt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck erhaltene blaugrüne Feststoff wurde anschließend dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile des Extraktes wurden unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit 5 mL *n*-Hexan und 5 mL THF wurden 3.8 g (5.6 mmol, 87%) $[L^{Me_6}Ni^{II}(\mu-Br)_2Li(THF)_2]$ (66) als blaues Pulver erhalten.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6):^{sss} δ (ppm) = 50.6 (s, 12 H, *o*-MeAr), 47.0 (brm, 4 H, *m*-ArH), 0.83 (brm, 8 H, THF), -0.51 (brm, 8 H, THF), -24.9 (brm, 2 H, *p*-ArH), -67.8 (s, 6 H, MeCNAr), -191.0 (brs, 1 H, α -HC(CMeNAr)₂).

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{29}H_{39}Br_2LiN_2NiO_2$ ($M = 670.09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$): C 51.75, H: 5.84, N: 4.16; gef.: C: 52.08, H: 5.94, N: 4.02.

^{sss} In C_6D_6 besteht ein Gleichgewicht zwischen 66 und 67. Die chemischen Verschiebung der Resonanzen von 67 sind in Abschnitt 6.4.4 angegeben.

6.4.4 Synthese von $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**)



Literaturmethoden führten nicht zu reinem **67**.^{ttt}

Methode 1

1.00 g (1.49 mmol) $[L^{Me6}Ni^{II}(\mu-Br)_2Li(THF)_2]$ (**66**) wurde in 25 mL Toluol suspendiert und für eine Stunde auf 111 °C erhitzt. Anschließend wurde bei 100 °C filtriert und alle flüchtigen Bestandteile des blauen Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 571 mg (0.64 mmol, 87%) $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**) als blaugrüner Feststoff erhalten.

Methode 2

Eine Lösung von 2.00 g (6.53 mmol) des Ligandenvorläufers $[L^{Me6}H]$ in 30 mL THF wurde zu einer Suspension von 262 mg (6.53 mmol, 1 Äq) Kaliumhydrid in 20 mL THF gegeben und diese für 24 Stunden auf 66 °C erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurden 2.02 g (6.53 mmol) $NiBr_2 \cdot dme$ und 50 mL THF zugegeben und auf 66 °C erhitzt. Nach 22 Stunden wurde filtriert. Der Rückstand wurde mit THF extrahiert, bis der Extrakt farblos war. Alle flüchtigen Bestandteile der vereinigten Lösungen wurden unter vermindertem Druck entfernt. Aus dem Rückstand wurde nach Gefrier-Evakuier-Zyklen ein blaugrünes Pulver erhalten. Dieses wurde danach bei 80 °C am Hochvakuum für drei Stunden getrocknet. Anschließend wurde bei 60 °C dreimal mit 30 mL Toluol extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile des Extrakts wurden 1.57 g (1.77 mmol, 54%) $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**) als blaugrüner Feststoff isoliert.

Methode 3

1.00 g (1.49 mmol) $[L^{Me6}Ni^{II}(\mu-Br)_2Li(THF)_2]$ (**66**) wurde für drei Tage bei 120 °C im Vakuum gelagert und anschließend mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden 647 mg (0.73 mmol, 98%) $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**) als blaugrüner Feststoff isoliert.

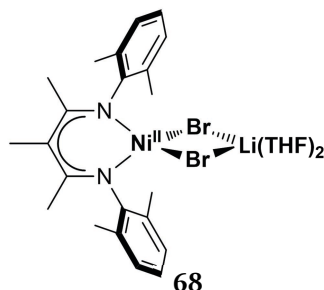
^{ttt} ZHANG et al. gaben an, dass sie **67** bereits dargestellt zu haben. Das synthetisierte Produkt wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch lediglich über sein 1H -NMR-Spektrum, das eine weitere Verbindung enthält, charakterisiert. Die dabei angegebenen chemischen Verschiebungen stimmten allerdings nicht mit den hier ermittelten überein. Vermutlich bestand das Produkt von ZHANG et al. aus einer Mischung aus **66** und einem *at*-Komplex, der **67** ähnelt (siehe Abschnitt 4.1.1.3).^[184]

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 46.2 (brm, 8 H, *m*-ArH), 42.5 (s, 24 H, *o*-MeAr), -24.9 (brm, 4 H, *p*-ArH), -80.6 (s, 12 H, MeCNAr), -216.8 (brs, 2 H, $\alpha\text{-HC}(\text{CMeNAr})_2$).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}_2$ ($M = 884.11 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 56.80, H: 5.67, N: 6.31; gef.: C: 56.82, H: 5.70, N: 6.20.

Einkristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung von **67** in *n*-Hexan bei -30°C gezüchtet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.10 auf Seite 47 dargestellt.

6.4.5 Synthese von $[\text{L}^{\text{Me}7}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**68**)



Bei -78°C wurden zu einer Lösung von 1.53 g (4.77 mmol) des Ligandenvorläufers $[\text{L}^{\text{Me}7}\text{H}]$ in 30 mL THF 2 mL (5 mmol, 1.05 Äq) einer Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (2.5 M) gegeben. Anschließend wurde die Kühlung entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Nach einer Stunde wurde die gelbe Lösung zu einer Suspension von 1.47 g (4.77 mmol, 1 Äq) $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ in 40 mL THF gegeben und die Mischung auf 66°C erhitzt. Nach 22 Stunden wurde die blaue Suspension filtriert. Der Rückstand wurde solange mit THF extrahiert bis der Extrakt farblos war. Die flüchtigen Bestandteile der vereinigten blauen Lösungen wurden unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand zweimal mit 10 mL *n*-Hexan sowie anschließend mit 5 mL THF gewaschen. Es wurden 2.07 g (3.01 mmol, 63%) $[\text{L}^{\text{Me}7}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**68**) als blaues Pulver isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6):^{uuu} δ (ppm) = 170.9 (brs, 3 H, $\alpha\text{-MeC}(\text{CMeNAr})_2$), 52.2 (s, 12 H, *o*-MeAr), 48.4 (s, 4 H, *m*-ArH), 0.7 (m, 8 H, THF), -0.5 (m, 8 H, THF), -30.3 (s, 2 H, *p*-ArH), -73.2 (s, 6 H, MeCNAr).

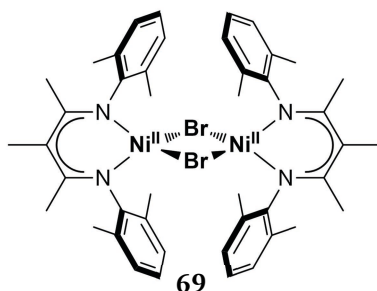
^{uuu} In C_6D_6 besteht ein Gleichgewicht zwischen **68** und **69**. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen von **69** sind in Abschnitt 6.4.6 angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, THF-d_8): δ (ppm) = 160.7 (brs, 3 H, $\alpha\text{-MeC}(\text{CMeNAr})_2$), 50.7 (s, 12 H, $o\text{-MeAr}$), 47.6 (s, 4 H, $m\text{-ArH}$), 3.5 (THF),^{vvv} -1.7 (THF),^{vvv} -28.7 (s, 2 H, $p\text{-ArH}$), -69.5 (s, 6 H, MeCNAr).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Br}_2\text{N}_4\text{Ni}_2$ ($M = 684.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 52.44, H: 6.01, N: 4.08; gef.: C: 52.34, H: 6.21, N: 4.23.

IR (KBr): $\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1}) = 3432$ (s), 3062 (w), 3015 (m), 2975 (s), 2916 (s), 2873 (s), 2731 (vw), 1653 (m), 1528 (s), 1462 (s), 1443 (s), 1368 (s), 1326 (vs), 1305 (vs), 1293 (s), 1253 (w), 1192 (vs), 1161 (w), 1136 (w), 1096 (m), 1083 (w), 1045 (vs), 996 (s), 911 (m), 893 (m), 868 (s), 804 (m), 766 (vs), 761 (vs), 705 (w), 668 (w), 650 (w), 620 (vw), 497 (w).

6.4.6 Synthese von $[(\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**69**)



Methode 1

1.00 g (1.46 mmol) $[\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{THF})_2]$ (**68**) wurden in 25 mL Toluol suspendiert und für zwei Stunden auf 111 °C erhitzt. Anschließend wurde bei 100 °C filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats wurden entfernt. Es wurden 615 mg (0.67 mmol, 92%) $[(\text{L}^{\text{Me7}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**69**) als dunkelblauer Feststoff erhalten.

Methode 2

Eine Suspension von 1.53 g (4.77 mmol) des Ligandenvorläufers $[\text{L}^{\text{Me7}}\text{H}]$ und 201 mg (5 mmol, 1.05 Äq) Kaliumhydrid in 60 mL THF wurde auf 66 °C erhitzt. Nach 20 Stunden wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 1.47 g (4.77 mmol, 1 Äq) $\text{NiBr}_2\cdot\text{dme}$ zugegeben und auf 66 °C erhitzt. Nach 20 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der grünen Suspension unter vermindertem Druck entfernt. Durch Gefrier-Evakuier-Zyklen wurde aus dem Rückstand ein blaues Pulver hergestellt, welches bei 100 °C für drei Stunden unter

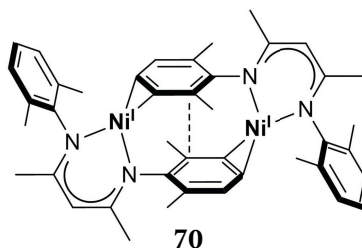
^{vvv} In THF-d_8 überlagerten die Resonanzen der gebundenen THF-Liganden stark mit dem Restprotonensignalen von THF-d_8 , weswegen diese Resonanzen nicht integriert wurden.

vermindertem Druck getrocknet wurde. Anschließend wurde der Rückstand mit 150 mL *n*-Hexan extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Extrakts wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1.62 g (1.77 mmol, 74%) $[(L^{Me7}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**69**) als dunkelblauer Feststoff erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 200.9 (brs, 3 H, α -MeC(CMeNAr)₂), 47.4 (s, 4 H, *m*-ArH), 43.0 (s, 12 H, *o*-MeAr), -43.3 (s, 2 H, *p*-ArH), -86.9 (s, 6 H, MeCNAr).

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{44}H_{54}Br_2N_4Ni_2$ ($M = 916.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 57.69, H: 5.94, N: 6.12; gef.: C: 58.21, H: 6.38, N: 5.76.

6.4.7 Synthese von $[(L^{Me6}Ni^I)_2]$ (**70**)



200 mg (225 μmol) $[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (**67**) und 183 mg (1.35 mmol, 6 Äq) KC_8 wurden in 40 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 36 Stunden wurde die Suspension filtriert und der Rückstand solange mit *n*-Hexan extrahiert bis der Extrakt keine orangerote Farbe mehr aufwies. Die kombinierten Lösungen wurden bei 50 °C auf 10 mL konzentriert und anschließend langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Lagerung für zwei Wochen konnten durch Filtration 68 mg (93 μmol , 42%) $[(L^{Me6}Ni^I)_2]$ (**70**) in Form von roten Kristallen isoliert werden.

1H -NMR (400.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 26 – 23 (brs), 2 – 1 (brs), 0.5 – -0.5 (brs).

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{42}H_{50}N_4Ni_2$ ($M = 728.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 69.27, H: 6.92, N: 7.69; gef.: C: 68.61, H: 6.90, N: 7.46.

Das **ESR**-Spektrum (Benzol, 77 K, 9.45 GHz) des Rohproduktes ist in Abbildung 4.15 auf Seite 53 gezeigt.

Die gewonnenen Einkristalle waren für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.14 auf Seite 51 dargestellt.

6.4.8 Reaktion von $[(L^{Me_7}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (69) mit KC_8 in An- und Abwesenheit von Distickstoff

30 mg (32.7 μ mol) $[(L^{Me_7}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (69) und 10 mg (72.0 μ mol, 2.2 Äq) KC_8 wurden in *n*-Hexan suspendiert. Nach 22 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des rotbraunen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde IR-, 1H -NMR- und ESR-spektroskopisch analysiert. Die Spektren Rohprodukte der Reaktionen unterschieden sich An- oder Abwesenheit von N_2 nicht.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 30 – 20 (brs), 19 – 17 (brs), 2.8 – 1.5 (brm), –15 – –18 (brs).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3026 (vw), 3031 (w), 3009 (w), 2962 (s), 2913 (s), 2853 (m), 2724 (vw), 1651 (m), 1591 (w), 1557 (w), 1530 (vs), 1468 (m), 1461 (m), 1450 (m), 1447 (m), 1440 (m), 1395 (w), 1368 (vs), 1356 (vs), 1314 (w), 1200 (vs), 1087 (vs), 1057 (s), 1021 (vs), 998 (s), 871 (w), 788 (s), 762 (vs), 698 (vw), 689 (vw), 498 (vw).

Das ESR-Spektrum (77 K, 9.45 GHz) des Rohproduktes ist in Abbildung 4.17 auf Seite 54 gezeigt.

6.4.9 Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit einem Überschuss SF_6 in einem Glasgefäß

150 mg (0.23 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) und 95 mg (0.70 mmol, 3 Äq) KC_8 wurden in *n*-Hexan in Gegenwart von Distickstoff zur Reaktion gebracht. Nach 16 Stunden wurde die Suspension, die $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55), KBr und KC_8 enthielt, filtriert. Das violette Filtrat wurde auf 77 K abgekühlt und die bei dieser Temperatur gasförmigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 1.0 bar (> 110 mL, > 680 mg, > 4.66 mmol, > 40 Äq) SF_6 zugegeben. Die violette Lösung verfärbte sich rotbraun. Nach 16 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der dann grünbraunen Suspension entfernt.^{www} Es wurden 94 mg eines dunkelgrünen Feststoffes, der aus einem Gemisch mehrerer Substanzen bestand, erhalten. Dieses Rohprodukt wurde NMR-, IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht.

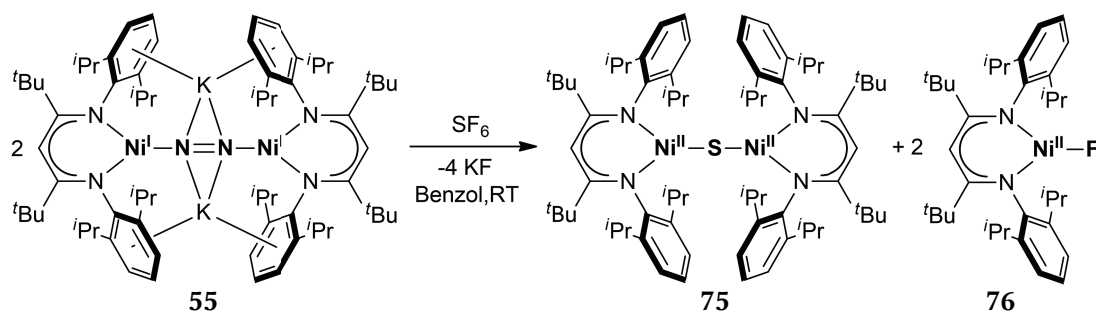
^{www} Aufgrund der möglichen Entstehung von Schwefeltetrafluorid SF_4 und Dischwefeldecafluorid S_2F_{10} und der Risiken, die von diesen gasförmigen Stoffen ausgehen, wurden die bei dieser Reaktion entstehenden flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle, die eine 15%ige Lösung von KOH in Methanol enthielt, kondensiert. Anschließend wurden etwa 50 Vol% Methanol (bezogen auf die vorgelegte basische Lösung) auf das Kondensat kondensiert und das Gemisch in einem gut belüfteten Abzug auf Raumtemperatur erwärmt.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3653 (w), 3602 (m), 3059 (m), 2962 (vs), 2930 (vs), 2907 (vs), 2869 (s), 1616 (m), 1588 (w), 1516 (m), 1536 (m), 1464 (s), 1446 (s), 1434 (s), 1411 (vs), 1398 (vs), 1393 (vs), 1385 (vs), 1363 (vs), 1321 (s), 1260 (m), 1220 (m), 1178 (s), 1156 (s), 1029 (w), 967 (w), 864 (s), 802 (s) 759 (s), 689 (m), 660 (m), 625 (w).

Elementaranalyse (%) gef.: C: 52.70, H: 8.03, N: 2.43, S: 0.0, F: 5.54.

6.4.10 Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von

$\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**) mit SF_6



6.4.10.1 NMR-spektroskopische Verfolgung

Zwei Äquivalente SF_6

1.7 mg (1.4 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**) wurden in 0.4 mL eines Gemisches aus Benzol- d_6 und Tetramethylsilan TMS als internem Standard gelöst. Die Lösung wurde in einem PFA-Inliner innerhalb eines J. YOUNG-NMR-Rohres platziert. Nach der ^1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des Verhältnis von **55** und TMS wurden 65 μL (0.4 mg, 2.8 μmol , 2 Äq) SF_6 unter Verwendung einer gasdichten Spritze direkt in die Lösung gegeben und das NMR-Rohr zügig verschlossen. Nach Lagerung für 10 Minuten, 4 Stunden bzw. 16 Stunden wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Nach 24 Stunden war die Reaktion beendet, und es lagen $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-S})]$ (**75**) und $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**), in einem Verhältnis von 1:2 und in Ausbeuten von 60% bzw. 75% bezogen auf den internen Standard TMS vor.

Die ^1H -NMR-Spektren (300.1 MHz, Benzol- d_6) sind in Abbildung 4.22 auf Seite 62 und in Abbildung 4.23 auf Seite 63 gezeigt.

$[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-S})]$ (**75**)

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 54.2 (brs, 4 H, *m*-ArH), 32.1 (brs, 4 H, CHMe_2), 9.9 (brs, 12 H, Me_2CH), 3.23 (s, 18 H, *t*-Bu), -0.1 (brs, 12 H, Me_2CH), -33.4 (brs, 2 H, *p*-ArH), -218.7 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

$[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**)

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 42.3 (brd, 4 H, *m*-ArH), 24.1 (brs, 4 H, CHMe_2), 8.5 (s, 12 H, Me_2CH), 1.2 (brs, 12 H, Me_2CH), -2.2 (s, 18 H, *t*-Bu), -29.9 (brm, 2 H, *p*-ArH), -127.9 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

Alle aufgenommenen ^{19}F -NMR Spektren waren identisch:

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 59.09 (s, SF_6 gelöst in Benzol- d_6), 54.96 (brs, SF_6 gelöst im PFA-Inliner), 54.51 (brs, SF_6 gasförmig). Die Zuordnung wurde durch unabhängige ^{19}F -NMR-Experimente bestätigt. Dabei wurden (a) SF_6 in Benzol- d_6 ohne PFA-Inliner (δ = 59.09 ppm), (b) gasförmiges SF_6 ohne Lösemittel und in Gegenwart einer abgeschmolzenen Glaskapillare mit Benzol- d_6 (δ = 54.51 ppm) sowie (c) SF_6 in Benzol- d_6 mit PFA-Inliner ohne Gasraum (δ = 59.09 ppm; 54.96 ppm) untersucht.

Sechs Äquivalente SF_6

1.7 mg (1.4 μmol) **55** wurden in 0.4 mL Benzol- d_6 gelöst. Die Lösung wurde in einem PFA-Inliner innerhalb eines J. YOUNG-NMR-Rohres platziert. Es wurden 195 μL (1.2 mg, 8.3 μmol , 6 Äq) SF_6 unter Verwendung einer gasdichten Spritze zugegeben. Nach 24 Stunden wurde ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen, das die Signalsätze von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-S})]$ (**75**) und $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**), in einem Verhältnis von 1:3 zeigte.^{xxx}

350 Äquivalente SF_6

Eine Lösung von 0.8 mg (0.65 μmol) **55** in 0.4 mL Benzol- d_6 wurde in einem PFA-Rohr in einem Gefäß, das ein Volumen von 5.5 mL hatte, platziert.^{yyy} Anschließend wurde auf -20 °C abgekühlt, die Atmosphäre des Gefäßes unter vermindertem Druck gegen SF_6 (1.1 bar, 5 mL, 33 mg, 228 μmol , 350 Äq) ausgetauscht und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Innerhalb von 4 Stunden bildeten sich **75** und **76** in einem Verhältnis von 1:50, wie die ^1H -NMR-spektroskopische Analyse der Lösung zeigte.^{xxx}

^{xxx} Das Verhältnis wurde durch relative Integration der Resonanzen bestimmt, die den *t*-Butylgruppen von **75** bzw. **76** zugeordnet wurden.

^{yyy} Das Volumen des verwendeten Gefäßes wurde vorher durch Auslitern unter Verwendung von destilliertem Wasser zu 5.5 mL bestimmt. Das Volumen der Probe war 0.4 mL. Die Verdrängung durch den PFA-Inliner wurde auf 0.1 mL abgeschätzt, wodurch sich ein Volumen von 5 mL für SF_6 ergab.

6.4.10.2 IR-spektroskopische Verfolgung

Eine Lösung von 6.0 mg (4.9 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**) in 5 mL Benzol wurde in ein PFA-Rohr innerhalb der Reaktionskammer der Gas-IR-Zelle gegeben und das Experiment wie in Abschnitt 6.2.2.2 beschrieben durchgeführt. Es wurden 50 μL (2.3 μmol , 0.46 $\text{\AA}\text{q}$) SF_6 verwendet. Beim Blindexperiment wurde anstelle von **55** das gegenüber SF_6 unreaktive $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (**20**) verwendet.

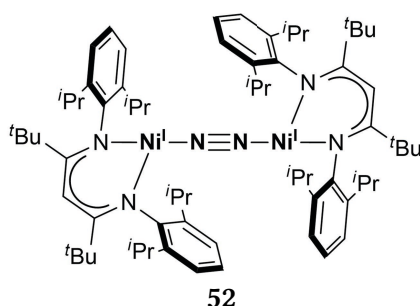
Die Änderung der relativen Intensität der ν_3 -Schwingungsbande von SF_6 (948 cm^{-1}) wurde in Abbildung 4.24 auf Seite 63 aufgetragen.

6.4.10.3 ESR-spektroskopische Verfolgung

0.98 mg (0.83 μmol) **55** wurden in 1 mL Benzol gelöst. Die violette Lösung wurde etwa 5 cm hoch in ein PFA-Rohr gefüllt, das innerhalb eines J. YOUNG-ESR-Rohres platziert wurde. Anschließend wurde auf 77 K abgekühlt, evakuiert, auf Raumtemperatur erwärmt und die Gasphase mit einem Überschuss SF_6 ($> 1\text{ bar}$, $> 2\text{ mL}$, $> 12.3\text{ mg}$, $> 84\text{ }\mu\text{mol}$, $> 100\text{ }\text{\AA}\text{q}$) gesättigt. Nach Farbumschlag wurde auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum (siehe Abbildung 4.36) aufgenommen.

ESR-Simulationsparameter (Benzol, 77 K, 9.2 GHz): $g_{\parallel} = g_x = g_y = 2.118$, $g_{\perp} = g_z = 2.441$.

6.4.11 Isolierung von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**52**) nach der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**) mit SF_6



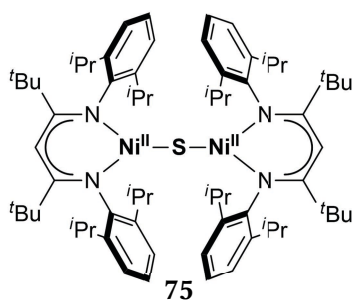
100 mg (0.16 mmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (**20**) und 63 mg (0.47 mmol, 3 $\text{\AA}\text{q}$) KC_8 wurden in Gegenwart von N_2 in 20 mL Benzol suspendiert. Nach 20 Stunden wurde die Suspension, die $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**), KBr und KC_8 enthielt, filtriert und das violette Filtrat auf 77 K abgekühlt; danach wurden alle gasförmigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und die Atmosphäre des Reaktionsgefäßes mit einem Überschuss SF_6 ($> 1\text{ bar}$, $> 80\text{ mL}$, $> 490\text{ mg}$, $> 3.4\text{ mmol}$, $> 21\text{ }\text{\AA}\text{q}$) gesättigt.

Unmittelbar nach Farbänderung zu rotbraun wurde die Lösung auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Alle flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt. Es wurde ein rotbrauner Feststoff erhalten, der IR-spektroskopisch analysiert wurde. Das Infrarotspektrum war identisch mit jenem von alternativ synthetisiertem $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)$ (**52**) (siehe Abbildung 4.35).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3054 (w), 3017 (w), 3059 (vs), 2933(vs), 2905 (vs), 2869 (s), 2164 (w), 1577 (vw), 1558 (w), 1533 (m), 1506 (s), 1459 (m), 1444 (w), 1429 (s), 1396 (vs), 1366 (vs), 1321 (vs), 1254 (m), 1219 (m), 1194 (w), 1181 (w), 1158 (m), 1125 (w), 1097 (s), 1056 (w), 1028 (m), 966, 936 (w), 891 (vw) 803 (m), 778 (m), 756 (m).

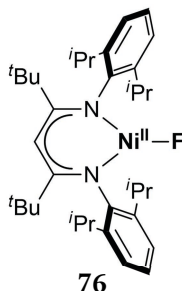
6.4.12 Isolierung von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})]_2(\mu\text{-S})$ (**75**) nach der Reaktion von

$\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)$ (**55**) mit SF_6



100 mg (0.16 mmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (**20**) und 63 mg (0.47 mmol, 3 Äq) KC_8 wurden in Gegenwart von N_2 in 20 mL Benzol suspendiert. Nach 20 Stunden wurde die Suspension, die $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})]_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)$ (**55**), KBr und KC_8 enthielt, filtriert. Unter Verwendung einer gasdichten Spritze wurden 10 mL (66.3 mg, 454 μmol , 2.9 Äq) SF_6 in das violette Filtrat gegeben, das sich unmittelbar rotbraun verfärbte. Nach 22 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der grünbraune Rückstand wurde mit *n*-Hexan extrahiert. Die braune Lösung wurde auf 5 mL konzentriert und bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach vier Wochen wurde ein Rückstand isoliert, der einen braunen amorphen Feststoff sowie dunkelbraune Kristalle enthielt. Die gezüchteten Einkristalle waren für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet. Die Molekülstruktur von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})]_2(\mu\text{-S})$ (**75**) ist in Abbildung 4.25 auf Seite 65 gezeigt.

6.4.13 Isolierung von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (76) nach der Reaktion von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (52) mit SF_6



Eine Lösung von 15 mg (13 μmol) $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (52) in 0.4 mL Benzol wurde in einem Reaktionsgefäß mit einem geringen Durchmesser einem Überschuss SF_6 ausgesetzt. Nach einer Woche wurde die grünblaue Suspension dekantiert. Der kristalline Rückstand wurde mit 0.2 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach Trocknen unter vermindertem Druck wurden 6 mg (10.4 μmol , 40%) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (76) als blaugrünes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 42.3 (brd, 4 H, *m*-ArH), 24.1 (brs, 4 H, *CHMe*₂), 8.5 (s, 12 H, *Me*₂CH), 1.2 (brs, 12 H, *Me*₂CH), -2.2 (s, 18 H, *t*-Bu), -29.9 (brm, 2 H, *p*-ArH), -127.9 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 49.2 (brd, 4 H, *m*-ArH), 28.9 (brs, 4 H, *CHMe*₂), 9.1 (s, 12 H, *Me*₂CH), 3.3 (s, 18 H, *t*-Bu), 0.2 (brs, 12 H, *Me*₂CH), -30.1 (brm, 2 H, *p*-ArH), -202.2 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3058 (w), 3056 (w), 3018 (w), 2960 (vs), 2927 (vs), 2908 (vs), 2869 (s), 1919 (vw), 1859 (vw), 1799 (vw), 1620 (w), 1617 (w), 1588 (vw), 1536 (m), 1512 (s), 1506 (s), 1479 (m), 1462 (s), 1445 (m), 1433 (s), 1401 (vs), 1384 (vs), 1365 (vs), 1341 (m), 1319 (vs), 1282 (vw), 1261 (w), 1253 (w), 1219 (m), 1210 (w), 1193 (w), 1182 (m), 1160 (w), 1145 (w), 1098 (m), 1056 (w), 1031 (w), 935 (w), 892 (vw), 844 (vw), 819 (w), 798 (m), 781 (m), 760 (m), 720 (vw), 680 (vw), 646 (vw), 579 (w), 497 (vw), 440 (vw).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{NiF}$ (579.50 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 72.54, H 9.22, N 4.83; gef.: C 72.46, H 9.12, N 4.41.

Wurde der erhaltene Feststoff nicht getrocknet, konnten Einkristalle isoliert werden, die für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet waren. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.31 auf Seite 71 dargestellt.

6.4.14 Nachweis von Kaliumfluorid als Produkt der Reaktion von

$\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) mit SF_6

250 mg (0.39 mmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (20) und 158 mg (1.17 mmol, 3 Äq) KC_8 wurden in Gegenwart von N_2 in 10 mL Benzol suspendiert. Nach 22 Stunden wurde die Suspension, die $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55), KBr und KC_8 enthielt, filtriert. Anschließend wurden 6.5 mL (43 mg, 0.29 mmol, 0.75 Äq) SF_6 unter Verwendung einer gasdichten Spritze zugegeben. Nach Farbumschlag zu rotbraun wurde auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und alle bei dieser Temperatur flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde so lange mit *n*-Hexan gewaschen, bis die Waschlösung farblos war. Der leicht gelbliche Rückstand wurde ^{19}F -NMR spektroskopisch und elementaranalytisch analysiert und enthielt Kaliumfluorid.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$): $\delta = -121\text{ ppm.}^{\text{zzz}}$

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Benzol- $\text{d}_6/18\text{-Krone-6}$): $\delta = -135\text{ ppm.}^{\text{zzz}}$

Elementaranalyse (%) ber.: S 0.00, gef.: S 0.00.

6.4.15 ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchung der flüchtigen Bestandteile

der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) mit SF_6

Zu einer Lösung von 80 mg (65 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) in 20 mL Benzol wurden 1.1 mL (7.14 mg, 49 μmol , 0.75 Äq) SF_6 unter Verwendung einer gasdichten Spritze gegeben. Nach Farbänderung zu rotbraun, wurde die Reaktionsmischung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile in eine Kühlfalle, die 50 mL einer bei 77 K gefrorenen Lösung von 15% Kaliumhydroxid in Methanol enthielt, kondensiert. Anschließend wurden 25 mL H_2O in der Kühlfalle kondensiert und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 4 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der Emulsion entfernt und ein fahlgelber Feststoff isoliert.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$): $\delta = -121\text{ ppm.}^{\text{zzz}}$

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Benzol- $\text{d}_6/18\text{-Krone-6}$): $\delta = -135\text{ ppm.}^{\text{zzz}}$

^{zzz} Die Zugabe von käuflich erworbenem Kaliumfluorid führte zu einer Intensitätsverstärkung des beobachteten Signals.

6.4.16 Die Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit SF_6 in Gegenwart von 18-Krone-6

6.4.16.1 Die Reaktion von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) und 18-Krone-6

Eine Lösung von 3 mg (2.44 μ mol) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) in 5 mL Benzol wurde mit 3 mg (11.3 μ mol, 4.7 \AA q) 18-Krone-6 versetzt. Nach drei Tagen wurden alle flüchtigen Bestandteile der braunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und der dunkelbraune Rückstand mit 0.7 mL Benzol- d_6 extrahiert. Die rotbraune Lösung wurde 1H -NMR-spektroskopisch untersucht.

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6.87 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.78 (dd, 2 H, $^3J_1 = 8.6$ Hz, $^3J_2 = 6.4$ Hz, *p*-ArH), 5.44 (s, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr) $_2$), 4.85 (m, 4 H, CHMe $_2$), 3.30 (bs, CH $_2$ von ungebundenem 18-Krone-6), 3.04 (brm, 24 H, CH $_2$ von gebundenem 18-Krone-6), 2.15 (d, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 12 H, Me $_2$ CH), 1.55 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 12 H, Me $_2$ CH), 1.30 (s, 18 H, *t*-Bu).

Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.38 auf Seite 79 gezeigt.

6.4.16.2 Die Reaktion mit SF_6

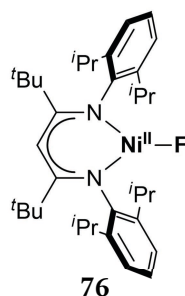
Zu einer Lösung aus 1.36 mg (1.11 μ mol) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) und 0.59 mg (2.22 μ mol, 2 \AA q) 18-Krone-6 in 0.4 mL Benzol- d_6 wurden 1.6 mL SF_6 gegeben und der Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurden nach 20, 50, 75, 120, 180 und 240 Minuten 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Alle ^{19}F -NMR- bzw. 1H -NMR-Spektren waren identisch.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 59.0 (s, 6 F, gelöstes SF_6), 54.5 (brs, 6 F, gasförmiges SF_6).

1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 40.4 (brd, 4 H, *m*-ArH), 28.1 (brs, 4 H, CHMe $_2$), 9.2 (brs, 12 H, Me $_2$ CH), 3.50 (bs, CH $_2$ von ungebundenem 18-Krone-6), -0.6 (s, 18 H, *t*-Bu), -0.7 (brs, 24 H, CH $_2$ von gebundenem 18-Krone-6), -2.0 (brs, 12 H, Me $_2$ CH), -16.5 (brt, 2 H, *p*-ArH), -115.5 (brm, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr) $_2$).

Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.40 auf Seite 80 gezeigt.

6.4.17 SF₆-freie Synthese von [L^{tBu}Ni^{II}F] (76)



6.4.17.1 Unter Verwendung von Phenylschwefelpentafluorid SF₅Ph

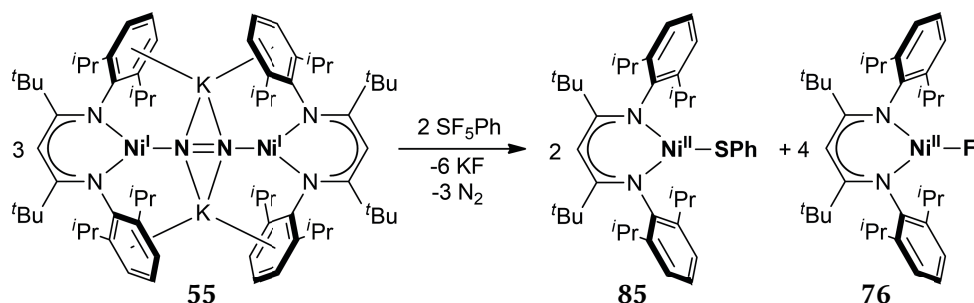
Zu einer Lösung von 140 mg (121.8 μmol) [(L^{tBu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (52) in 10 mL *n*-Hexan wurde eine Lösung von 10 μL (15.0 mg, 73.3 μmol, 0.6 Äq) SF₅Ph in 0.4 mL Benzol gegeben. Nach 16 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt, und der grüne Rückstand wurde zweimal mit je 5 mL *n*-Hexan gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand getrocknet und mit 10 mL DCM extrahiert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Extrakts wurden entfernt, und 55 mg (94.9 μmol, 47%) [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) wurden in Form eines grünen Pulvers isoliert.

6.4.17.2 Unter Verwendung von Tetramethylammoniumfluorid

500 mg (0.78 mmol) [L^{tBu}Ni^{II}Br] (20) und 80 mg [Me₄N]F (0.86 mmol, 1.1 Äq) wurden in 12 mL DCM zur Reaktion gebracht. Nach 70 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des blaugrünen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der Rückstand wurde zweimal mit 10 mL Acetonitril gewaschen. Es wurden 325 mg (0.56 mmol, 72%) [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) in Form eines grünen Pulvers erhalten.

Die analytischen Daten stimmten mit jenen überein, die für [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) im Abschnitt 6.4.13 angegeben wurden.

6.4.18 Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von

 $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**55**) mit SF_5Ph
6.4.18.1 1H -NMR-spektroskopische Verfolgung

1.02 mg (0.83 μ mol) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**55**) wurden in einem Gemisch aus 0.4 mL Benzol- d_6 und TMS als internen Standard gelöst. Die Lösung wurde in einen PFA-Inliner innerhalb eines J. YOUNG-NMR-Rohres platziert. Nach der 1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des Verhältnisses von **55** und TMS wurde eine Lösung von 0.75 μ L (1.12 mg 5.50 μ mol, 6.67 \AA q) $PhSF_5$ in 0.1 mL Benzol- d_6 zugegeben, was unmittelbar zu einer hellroten Lösung führte. Der Verlauf der Reaktion wurde 1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 4 Stunden war die Reaktion beendet. Die entstandene grünblaue Lösung enthielt $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) und $[L^{tBu}Ni^{II}SPh]$ (**85**) in einem Verhältnis von 2:1 und in Ausbeuten von 80% bzw. 91% bezogen auf den internen Standard TMS.^[167,193,194]

Das 1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz, C_6D_6) ist in Abbildung 4.44 auf Seite 84 gezeigt.

Die Reaktionen unter Verwendung von 0.67, 35.56 und 100 \AA q SF_5Ph wurden analog durchgeführt. Die jeweils eingesetzten Massen und Volumina sind in Tabelle 6.4 aufgeführt.

Tabelle 6.4 Übersicht über die eingesetzten Volumina und Massen bei der Bestimmung der Änderung des Verhältnisses der Produkte **76** und **85** nach der Reaktion von **55** und SF_5Ph . Die Verhältnisse wurden durch Integration der Resonanzen, die den *iso*-Propylgruppen der Verbindungen zugeordnet wurden, bestimmt.

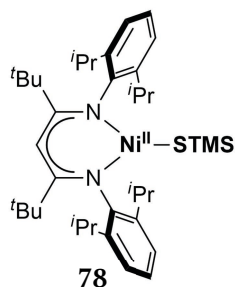
Nr	55			SF_5Ph			76:85
	m /mg	n / μ mol	V / μ L	m /mg	n / μ mol	\AA q	
1	4	3.26	0.30	0.44	2.17	0.67	1.5:1
2	1.35	1.10	5.35	7.99	39.1	35.56	3.5:1
3	1.21	0.99	13.45	20.13	98.6	100	3.8:1

6.4.18.2 ESR-spektroskopische Verfolgung

5 mg (4.07 μmol) **55** wurden in 0.5 mL Benzol gelöst. Die Lösung wurde etwa 5 cm hoch in ein PFA-Rohr gefüllt. Zu der Lösung wurde eine Lösung von 1 μL (1.50 mg, 7.34 μmol , 1.8 \AA q) SF_5Ph in 0,2 mL C_6D_6 gegeben und die Mischung auf 77 K abgekühlt. Bei 77 K wurde ein ESR-Spektrum aufgenommen (siehe Abbildung 4.43). $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**52**) stellte eines der identifizierten Produkte dar.

ESR-Simulationsparameter (Benzol, 77 K, 9.2 GHz): $g_{\parallel} = g_x = g_y = 2.118$, $g_{\perp} = g_z = 2.441$. Das ESR-Spektrum ist in Abbildung 4.43 auf Seite 83 dargestellt.

6.4.19 Synthese von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{SSiMe}_3]$ (**78**)



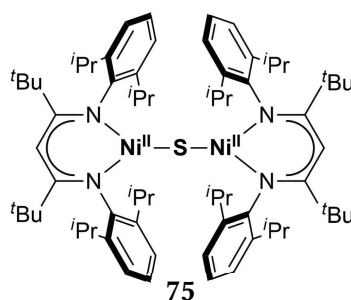
Zu einer Lösung von 150 mg (0.26 mmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) in 7 mL DCM wurden 57 μL (49 mg, 0.27 mmol, 1.1 \AA q) Hexamethyldisilathian gegeben. Nach 22 Stunden wurde die schwarze Suspension filtriert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der schwarze Rückstand wurde viermal mit 5 mL Acetonitril und einmal mit *n*-Hexan gewaschen und für 2 Stunden am Hochvakuum getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand mit 15 mL Dichlormethan extrahiert. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile des rötlichen Extrakts unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 124 mg (0.19 mmol, 72%) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{SSiMe}_3]$ (**78**) in Form eines schwarzen Pulvers isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 53.1 (brs, 4 H, *m*-ArH), 34.1 (brs, 4 H, *CHMe*₂), 8.5 (brm, 24 H, *Me*₂CH), 5.2 (s, 18 H, *t*-Bu), 3.4 (brs, 9 H, *Me*₃SiS), -44.6 (brt, 2 H, *p*-ArH), -216.4 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 55.1 (brd, 4 H, *m*-ArH), 35.4 (brs, 4 H, *CHMe*₂), 8.8 (brs, 12 H, *Me*₂CH), 8.1 (brs, 12 H, *Me*₂CH), 5.6 (s, 18 H, *t*-Bu), 2.2 (brs, 9 H, *Me*₃SiS), -45.2 (brs, 2 H, *p*-ArH), -222.4 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

Kristalle, die für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet waren, wurden durch Lagern einer gesättigten Lösung bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.28 auf Seite 68 dargestellt.

6.4.20 Syntheseveruche zur Darstellung von $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-S)]$ (75)



6.4.20.1 Umsetzung von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) mit Lithiumsulfid in Gegenwart von Triethylboran

Bei der Umsetzung von Lithiumsulfid bzw. Natriumsulfid mit $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen wurde in DCM sowie THF keine Reaktion beobachtet, weswegen ein besser lösliches Lithiumsulfid-Boran-Addukt, das *in-situ* nach der von GLADYSZ et al. entwickelten Methode dargestellt worden war, verwendet wurde.^[195]

Zu einer Suspension von 10 mg (0.31 mmol)^{aaaa} elementarem Schwefel wurden 0.63 mL (0.63 mmol, 2 Äq) einer Lösung von $Li[HB(Et)_3]$ in THF (1 M) gegeben. Unmittelbar nach Zugabe färbte sich die Suspension rot, und es kam zu einer Gasentwicklung. Nach 15 Minuten wurde die gelbe Lösung zu einer grünen Lösung von 400 mg (0.63 mmol, 2 Äq) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) in 40 mL THF gegeben. Nach 22 Stunden wurde filtriert. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt; der Rückstand wurde danach zwei Stunden lang am Hochvakuum bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet und das Rohprodukt analysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum des C_6D_6 -Extraktes ließ sich neben der NMR-Signatur des Eduktes die Signatur von $[L^{tBu}Li(THF)]$ (19) nachweisen.^{bbbb}

$[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20)

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 32.9 (brm, 4 H, *m*-ArH), 22.1 (brs, 4 H, $CHMe_2$), 6.4 (d, 12 H, Me_2CH), 5.7 (d, 12 H, Me_2CH), 2.4 (s, 18 H, *t*-Bu), -18.5 (brm, 2 H, *p*-ArH), -140.8 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(C(t\text{-Bu})NAr)_2$).

^{aaaa} Bei dieser Berechnung wurde die molare Masse von Schwefelatomen und nicht von S_8 berücksichtigt.
^{bbbb} Bei der Filtration blieb ein schwarzer Feststoff zurück, der unlöslich in H_2O , Benzol und DCM war und mit HCl und HNO_3 unter H_2S -Entwicklung reagierte.

[L^{tBu}Li(THF)] (19)

¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆): δ (ppm) = 7.07 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.78 (dd, 2 H, ³J₁ = 8.3 Hz, ³J₂ = 7.1 Hz, *p*-ArH), 5.25 (s, 1 H, α-HC(C(*t*-Bu)NAr)₂), 3.49 (m, 4 H, CHMe₂), 2.31 (bs, CH₂ von THF), 1.38 (s, 18 H, *t*-Bu), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 12 H, Me₂CH), 1.11 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H, Me₂CH).

6.4.20.2 Umsetzung von [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) mit einem Überschuss Hexamethyldisilathian

Zu einer Suspension von 27.5 mg (46.6 μmol) [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) in Acetonitril wurden 5 μL (4.23 mg, 23.3 μmol, 0.5 Äq) Hexamethyldisilathian gegeben und das Gemisch auf 82 °C erhitzt. Nach 22 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der Suspension entfernt und der schwarze Rückstand analysiert. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse des Benzol-d₆-Extrakts wurden Signale mehrerer nicht zugeordneter Verbindungen beobachtet.^{cccc}

6.4.20.3 Umsetzung von [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) mit [L^{tBu}Ni^{II}SSiMe₃] (78)

Eine grünbraune Suspension von 14 mg (24.1 μmol) [L^{tBu}Ni^{II}F] (76) und 16 mg (24.1 μmol, 1 Äq) [L^{tBu}Ni^{II}SSiMe₃] (78) in 10 mL Toluol wurde auf 110 °C erhitzt. Nach sechs Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der schwarzen Suspension bei 110 °C entfernt. Ein Teil des schwarzen Rohprodukts wurde mit Benzol-d₆ oder DCM-d₂ extrahiert. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Analyse dieser Lösungen wurden Signale mehrerer nicht zugeordneter Verbindungen beobachtet.^{cccc}

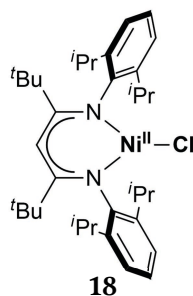
6.4.20.4 Umsetzung von K₂[(L^{tBu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (55) mit Schwefeldichlorid

Zu einer Lösung von 2.5 mg (2 μmol) K₂[(L^{tBu}Ni^I)₂(μ-η¹-η¹-N₂)] (55) in 0.6 mL Toluol-d₈ wurde eine Lösung von 2 μL (0.2 mg, 2 Äq) frisch destilliertem Schwefeldichlorid in 0.5 mL Toluol-d₈ gegeben. Es wurde ein ¹H-NMR-Spektrum der dunkelgrünen Suspension aufgenommen. Als Hauptprodukt wurde [L^{tBu}Ni^{II}Cl] (18) identifiziert.

¹H-NMR (300.1 MHz, Toluol-d₈): δ (ppm) = 40.2 (brm, 4 H, *m*-ArH), 25.4 (brs, 4 H, CHMe₂), 7.6 (brm, 12 H, Me₂CH), 4.8 (brm, 12 H, Me₂CH), 3.0 (brs, 18 H, *t*-Bu), -24.7 (brm, 2 H, *p*-ArH).

^{cccc} Wurde das Rohprodukt mit Benzol oder DCM gewaschen bis die Waschlösungen jeweils farblos waren, blieb ein schwarzer Feststoff zurück, der unlöslich in H₂O, Benzol und DCM war und mit HCl und HNO₃ unter H₂S-Entwicklung reagierte.

6.4.21 Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**)



6.4.21.1 Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) mit Chlortrimethylsilan

Zu einer Lösung von 120 mg (0.207 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) in 6 mL DCM wurden in einem PFA-Rohr 29 μ L (24.7 mg, 0.228 mmol, 1.1 Äq) Chlortrimethylsilan gegeben. Nach drei Stunden wurde die Reaktionslösung in ein Glasgefäß überführt und alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Der grüne Rückstand wurde durch Gefrier-Tau-Zyklen zu einem Pulver verarbeitet und anschließend für 36 Stunden bei 80 °C im Hochvakuum gelagert; nach Abkühlung wurde er mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. So wurden 80 mg (0.134 mmol, 65%) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) in Form eines grünen Pulvers erhalten. Die analytischen Daten stimmten mit jenen der angegebenen Quelle überein.^[165] Zusätzlich wurden 1H -NMR-Spektren in Toluol- d_8 und Benzol- d_6 aufgenommen.

1H -NMR (300.1 MHz, Toluol- d_8): δ (ppm) = 40.2 (brm, 4 H, *m*-ArH), 25.4 (brs, 4 H, CHMe₂), 7.6 (brm, 12 H, Me₂CH), 4.8 (brm, 12 H, Me₂CH), 3.0 (brs, 18 H, *t*-Bu), -24.7 (brm, 2 H, *p*-ArH).

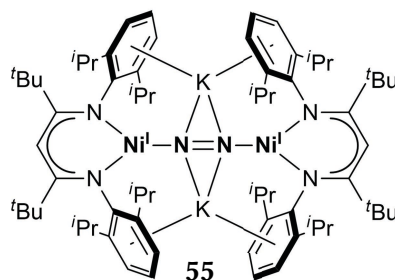
1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 39.1 (brm, 4 H, *m*-ArH), 24.7 (brs, 4 H, CHMe₂), 7.3 (brs, 12 H, Me₂CH), 4.7 (brs, 12 H, Me₂CH), 3.0 (brs, 18 H, *t*-Bu), -23.7 (brm, 2 H, *p*-ArH), -171.9 (brm, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).

6.4.21.2 Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) mit Triethylsilan

Zu einer Lösung von 100 mg (0.173 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) in 7 mL DCM wurden in einem PFA-Rohr 29 μ L (21.1 mg, 0.181 mmol, 1.05 Äq) Triethylsilan gegeben. Nach 16 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand bei 100 °C für eine Stunde unter vermindertem Druck getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand mit 5 mL *n*-Hexan und mit 10 mL Acetonitril gewaschen. Nach Trocknen für 48 Stunden bei 80 °C unter vermindertem Druck wurden 91 mg (0.153 mmol, 88%) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) in Form eines grünen Pulvers erhalten.

6.4.21.3 Ausgehend von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20)

622 mg (0.971 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) und 100 mg (1.073 mmol, 1.1 Äq) Tetramethylammoniumfluorid wurden in einem PFA-Rohr in 10 mL DCM suspendiert. Nach 48 Stunden wurden 5 mL DCM und 140 μ L (120 mg, 1.107 mmol, 1.14 Äq) Chlortrimethylsilan zugegeben. Nach 20 Stunden wurde filtriert und der Rückstand so lange mit Dichlormethan extrahiert, bis dieser keine grüne Färbung mehr zeigte. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile der vereinigten grünen Lösungen unter vermindertem Druck wurde der grüne Rückstand zweimal mit 5 mL Acetonitril und einmal mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Es wurden 410 mg (0.688 mmol, 71%) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18) in Form eines grünen Pulvers erhalten.

6.4.22 Synthese von $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55)**6.4.22.1 Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) in *n*-Hexan**

50 mg (86.2 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) und 30 mg (221.9 μ mol, 2.6 Äq) Kaliumgraphit wurden in einer N_2 -Atmosphäre in 15 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 64 Stunden wurde filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile des violetten Filtrates wurden unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit 2 mL *n*-Hexan wurden 6 mg (12.5 μ mol, 11%) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) als schwarz-violettes Pulver isoliert.

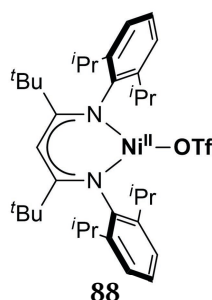
6.4.22.2 Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) in Benzol

50 mg (86.2 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (76) und 30 mg (221.9 μ mol, 2.6 Äq) Kaliumgraphit wurden in einer N_2 -Atmosphäre in 10 mL Benzol suspendiert. Nach 16 Stunden wurde filtriert und das violette Filtrat unter vermindertem Druck auf 2 mL konzentriert; es wurde dann mit 5 mL *n*-Hexan überschichtet und bei -30°C gelagert. Nach zwei Tagen wurden 15.4 mg (12.5 μ mol, 29%) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) als schwarzer, polykristalliner Feststoff isoliert.

6.4.22.3 Durch Reduktion von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) in *n*-Hexan

80 mg (134 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) und 45 mg (336 μ mol, 2.5 Äq) KC_8 wurden in 100 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 16 Stunden wurde filtriert, das violette Filtrat bei 50 °C auf 8 mL konzentriert und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Lagerung für 7 Tage wurden 36 mg (29.3 μ mol, 44%) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (**55**) als schwarzer, polykristalliner Feststoff isoliert.

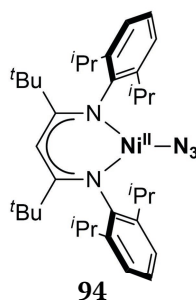
6.4.23 Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (**88**)



Zu einer Lösung von 10.0 mg (17.3 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) in 2 mL DCM wurden 3.3 μ L (4.1 mg, 18.3 μ mol, 1.05 Äq) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat gegeben. Nach einer Stunde wurden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und der grüne Rückstand zweimal mit 2 mL *n*-Hexan gewaschen. Es wurden 10 mg (14.1 μ mol, 80%) $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (**88**) als grellgrüner Feststoff isoliert. Die ermittelten analytischen Daten stimmten mit jenen der angegebenen Quelle überein.^[167] Zusätzlich wurden 1H -NMR- und ^{19}F -NMR-Spektren in DCM- d_2 aufgenommen.

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 7.17 (s, 6 H, ArH), 4.40 (sept, $^3J_{HH} = 6.84$ Hz, 4 H, $CHMe_2$), 4.13 (s, 1 H, $\alpha-HC(C(t-Bu)NAr)_2$), 2.30 (d, $^3J_{HH} = 6.84$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.42 (d, $^3J_{HH} = 6.81$ Hz, 12 H, Me_2CH), 0.96 (s, 18 H, *t*-Bu).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): $\delta = -78.2$ (s, $CF_3SO_3^-$) ppm.

6.4.24 Synthese von $[L^{tBu}Ni(N_3)]$ (**94**)

Zu einer Lösung von 100 mg (173 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) in 5 mL DCM wurden 25.2 μ L (21.9 mg, 190 μ mol, 1.1 Äq) Trimethylsilylazid gegeben. Nach 2.5 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile der dunkelgrünen Lösung wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der grüne Rückstand wurde eine Stunde lang im Hochvakuum getrocknet. Nach Waschen mit 15 mL *n*-Hexan wurden 35 mg (64.0 μ mol, 37%) $[L^{tBu}Ni(N_3)]$ (**94**) als grünes Pulver isoliert und unter Lichtausschluss gelagert.^{dddd}

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 11.6 (brs, 4 H, *m*-ArH), 7.7 (brs, 4 H, CHMe₂), 2.9 (brs, 12 H, Me₂CH), 2.3 (brs, 12 H, Me₂CH), 2.1 (brs, 2 H, *p*-ArH), 1.2 (brs, 18 H, *t*-Bu), -21.7 (brs, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).^{eeee}

1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 14.2 (brs, 4 H, *m*-ArH), 9.9 (brs, 4 H, CHMe₂), 3.5 (brs, 12 H, Me₂CH), 2.7 (brs, 12 H, Me₂CH), 1.2 (brs, 18 H, *t*-Bu), -1.0 (brs, 2 H, *p*-ArH), -35.3 (brs, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3452 (vw), 3382 (vw), 3054 (vw), 3027 (vw), 2960 (vs), 2929 (s), 2906 (s), 2868 (vs), 2137 (m), 2094 (vs), 1537 (m), 1505 (vs), 1481 (w), 1465 (m), 1447 (m), 1433 (m), 1399 (m), 1379 (vs), 1362 (vs), 1314 (vs), 1303 (w), 1283 (w), 1252 (w), 1217 (m), 1204 (w), 1193 (w), 1187 (w), 1178 (w), 1155 (vw), 1131 (m), 1100 (m), 1055 (w), 1028 (vw), 965 (vw), 933 (vw), 923 (vw), 813 (vw), 799 (m), 780 (s), 768 (w), 754 (s), 646 (vw), 527 (vw), 444 (w).

Elementaranalyse (%) ber. für C₃₅H₅₃N₅Ni (602.52 g·mol⁻¹): C 69.77, H 8.87, N 11.62; gef.: C 68.81, H 8.66, N 10.27.

^{dddd} Wurde die pulverförmige Verbindung längere Zeit an Licht in einem Glasgefäß gelagert, bildete sich ein öliger Rückstand. In einem Braunglasgefäß war dies nicht zu beobachten.

^{eeee} Ein 1H H-COSY-NMR-Spektrum bestätigte die Zuordnung der Resonanzen (siehe Abbildung 8.4).

6.4.25 ESR- und NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (76) mit Triethylsilan in THF

Zu einer Lösung von 2.5 mg (4.3 μmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (76) in 1.25 mL THF- d_8 wurden 0.75 μL (0.6 mg, 4.7 μmol , 1.1 \AA q) Triethylsilan gegeben. 0.6 mL der blaugrünen Lösung wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht; die verbleibende Lösung ESR-spektroskopisch wurde analysiert. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden die Signale einer Vielzahl nicht zugeordneter Verbindungen detektiert.

^1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 54.9 (brs), 48.1 (brd), 44.1 (brd), 44.0 (brs), 34.0 (brd), 31.7 (brs), 31.6 (brs), 31.3 (brs), 30.9 (brs), 22.5 (brs), 10.3 (brs), -4.0 (brt), -17.9 (brm), -19.7 (brm), -31.5 (brs), -31.9 (brs), -32.0 (brs).^{ffff}

^{19}F -NMR (282.4 MHz, THF- d_8): δ = -176.1 (FSiEt_3) ppm.

6.4.26 NMR-spektroskopische Analyse der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (55) mit SF_5Ph bei anschließender Zugabe von Triethylsilan

Zu einer violetten Lösung von 2.7 mg (2.2 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (55) in 0.3 mL Benzol- d_6 wurden 1.5 μL (2.2 mg, 11.0 μmol , 5 \AA q) Phenylschwefelpentafluorid gegeben.^{gggg} Nach Lagerung für einen Tag wurde eine Lösung von 8.8 μL (6.4 mg, 55.0 μmol , 50 \AA q) Triethylsilan in 0.1 mL Benzol- d_6 zu der grünlichen Reaktionsmischung gegeben. 6 Stunden nach Zugabe bildete sich eine braune Suspension. Alle flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden anschließend in ein Young-NMR-Rohr im statischen Vakuum umkondensiert.^{hhhh} Nach der vollständigen Kondensation der flüchtigen Bestandteile wurden 0.3 mL Benzol- d_6 ergänzt und ^1H - sowie ^{19}F -NMR-Spektren angefertigt. Das Verhältnis zwischen Triethylsilan und Fluortriethylsilan betrug 8:1.ⁱⁱⁱⁱ Das Verhältnis zwischen Phenylschwefelpentafluorid und Fluortriethylsilan betrug 4:1.^{jjjj}

^{ffff} Im Bereich zwischen 10 und 0 ppm kam es zu starken Signalüberlagerungen, weswegen die in diesem Bereich detektierten Signale nicht voneinander differenziert werden konnten und hier nicht angegeben wurden.

^{gggg} Die Reaktion wurde in einem Young-NMR-Rohr, das mit einem PFA-Inliner ausgestattet war durchgeführt.

^{hhhh} Für die Umkondensation wurde eine speziell angefertigte evakuierbare Minibrücke mit zwei Young-NMR-Adaptoren verwendet.

ⁱⁱⁱⁱ Das Verhältnis wurde durch relative Integration der Signale der CH_3 -Gruppen der Moleküle bestimmt.

^{jjjj} Das Verhältnis wurde durch relative Integration der Signale des Fluoratoms des Fluortriethylsilans und des axialen Fluoratoms des Phenylschwefelpentafluorids bestimmt.

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.37 (m, 2 H, *m*-ArH von SF_5Ph), 6.74 (m, 3 H, *o*-ArH und *p*-ArH von SF_5Ph), 3.90 (tsept, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^1J_{\text{HSi}} = 88.6$ Hz, 1 H, HSiEt_3), 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 9 H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 9 H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiF}$), 0.54 (dq, $^3J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiH}$), 0.53 (dq, $^3J_{\text{HF}} = 3.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 6 H, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiF}$).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 86.1 (q, $^2J_{\text{FF}} = 150.6$ Hz, 1 F, $F_{(\text{ax})}\text{SF}_4\text{Ph}$), 63.5 (d, $^2J_{\text{FF}} = 150.6$ Hz, 4 F, $\text{FSF}_{4(\text{äq})}\text{Ph}$), -174.5 (m, 1 F, FSiEt_3).

6.4.27 Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) mit NF_3

100 mg (0.156 mmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}]$ (20) und 60 mg (0.444 mmol, 2.8 Äq) KC_8 wurden in Gegenwart von N_2 in 60 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 20 Stunden wurde die Suspension, die $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55), KBr und KC_8 enthielt, filtriert. Der Rückstand wurde mit 90 mL *n*-Hexan extrahiert. Die violette Lösung (150 mL) wurde entgast, und 15 mL (44.7 mg, 0.630 mmol, 4 Äq) NF_3 wurden zugegeben. Bei Kontakt mit NF_3 kam es unmittelbar zu einer Braunfärbung der Lösung, die sich im weiteren Verlauf der Reaktion aufhellte. Nach 18 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der gelblichen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und 82 mg eines gelbbraunen Feststoffes erhalten.

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.42 (s), 6.89 (m), 6.15-6.03 (brm), 5.93 (brs), 5.52 (brs), 5.40 (brs), 5.23 (brs), 4.27 (brm), 3.38 (brs), 3.14 (brm), 2.98 (brm), 2.36 (brs), 2.22 (brm), 1.36-0.98 (brm).^{kkkk}

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Benzol- d_6): Im Bereich zwischen 300 und -200 ppm wurden keine Resonanzen detektiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (vw), 2962 (vs), 2930 (s), 2907 (m), 2869 (m), 2162 (vw), 1652 (m), 1616 (m), 1589 (m), 1539 (w), 1512 (w), 1465 (m), 1445 (m), 1432 (m), 1384 (s), 1364 (s), 1320 (m), 1219 (vw), 1177 (w), 1154 (m), 1057 (m), 934 (vw), 863 (m), 762 (m), 705 (w), 685 (w), 403 (m).

^{kkkk} Die Signale konnten den einzelnen Atomgruppen von β -Diketiminato-Nickel-Komplexen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

6.4.28 Reaktion von $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) mit NF_3

100 mg (0.156 mmol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) und 23 mg (0.170 mmol, 1.1 Äq) KC_8 wurden in Gegenwart von N_2 in 40 mL *n*-Hexan suspendiert. Nach 20 Stunden wurde die Suspension, die $[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (52) und KBr enthielt, filtriert. Das braune Filtrat wurde entgast, und 80 mL (238.3 mg, 3.36 mmol, 22 Äq) NF_3 wurden zugegeben. Die unmittelbar grünbraun verfärbte Lösung hellte sich anschließend weiter auf. Nach 18 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der gelbbraunen Suspension unter vermindertem Druck entfernt und 62 mg eines gelbbraunen Feststoffes erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.42 (s), 7.10-7.0 (m), 6.89 (m), 6.21-6.15 (brm), 6.06-6.03 (brm), 5.93-5.91 (brm), 5.23 (brs) 3.38 (brs), 3.11 (m), 2.98 (sept, J = 6.8 Hz), 2.36 (brs), 2.22 (brm), 1.66-1.1 (brm), 1.04 (d, J = 7.3 Hz), 0.97 (d, J = 7.3 Hz).^{III}

^{19}F -NMR (282.4 MHz, Benzol- d_6): Im Bereich zwischen 300 und -200 ppm wurden keine Resonanzen detektiert.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3061 (w), 2963 (vs), 2931 (vs), 2908 (s), 2870 (s), 2161 (vw), 1785 (w), 1652 (m), 1617 (s), 1589 (m), 1539 (w), 1512 (w), 1465 (s), 1456 (m), 1448 (m), 1430 (m), 1410 (m), 1399 (m), 1384 (s), 1364 (s), 1321 (m), 1219 (w), 1206 (vw), 1177 (w), 1154 (m), 1078 (w), 1057 (m), 934 (w), 864 (m), 763 (m), 705 (w), 685 (w), 403 (m).

6.4.29 Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von

$K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) mit NF_3

6.4.29.1 NMR-spektroskopische Verfolgung

1.27 mg (1.03 μ mol) $K_2[(L^{tBu}Ni^I)_2(\mu-\eta^1-\eta^1-N_2)]$ (55) wurden in 0.4 mL eines Gemisches von Benzol- d_6 und Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gelöst. Die Lösung wurde in einem PFA-Inliner innerhalb eines J. YOUNG-NMR-Rohres platziert. Nach der 1H -NMR-spektroskopischen Bestimmung des Verhältnisses von 55 und TMS wurden 100 μ L (0.30 mg, 4.22 μ mol, 4.1 Äq) NF_3 unter Verwendung einer gasdichten Spritze direkt in die Lösung gegeben, und das NMR-Rohr wurde zügig verschlossen. Nach Lagerung für 10 Minuten, 3, 10 und 18 Stunden wurden 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen.

^{III} Die Signale konnten den einzelnen Atomgruppen von β -Diketiminato-Nickel-Komplexen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

Die **¹H-NMR-Spektren** sind in Abbildung 4.57 auf Seite 100 gezeigt. Es wurde ein Signalsatz detektiert, der einer nicht identifizierten diamagnetischen β -Diketiminato-Nickelverbindung zugeordnet wurde (nachstehend **I**). **I** war auch bei der thermischen Zersetzung von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{N}_3)]$ (**94**) das ¹H-NMR-spektroskopisch detektierte Hauptprodukt (siehe Abschnitt 6.4.31) sowie eines der Produkte der Reaktion von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (**52**) und NF_3 (siehe Abschnitt 6.4.30). Ein weiterer Signalsatz ließ sich einem nicht identifizierten, paramagnetischen Nickelkomplex mit β -Diketiminatoliganden zuordnen (nachstehend **II**). Die Ausbeuten von **I** und **II** wurden durch relative Integration des jeweiligen Signals der *i*-Propylgruppe zum internen Standard bestimmt. Neben Signalen von **I** und **II** wurden nicht zugeordnete Signale detektiert. Diese wurden dem nicht identifizierten Produkt der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) und NF_3 (siehe Abschnitt 6.4.32) zugeordnet und wurden ebenfalls bei der Reaktion von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (**52**) und NF_3 beobachtet (siehe Abschnitt 6.4.30).

Signale von **I**

¹H-NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.0 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.9 (t, 2 H, *p*-ArH), 5.4 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 4.3 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, CHMe_2), 2.2 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.1 (s, 18 H, *t*-Bu).

Signale von **II**

¹H-NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 46 (brs, 4 H, *m*-ArH), 2 (brs, 4 H, CHMe_2), 8 (brs, 12 H, Me_2CH), -3 (brs, 12 H, Me_2CH), -31 (brs, 2 H, *p*-ArH).

Mit der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) und NF_3 verknüpfte Signale

¹H-NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 6.21-5.91 (m), 5.23 (s), 3.12 (sept, $J = 6.8$), 2.98 (sept, $J = 6.8$), 2.37 (sept, $J = 6.9$), 1.36 (s), 1.15 (s), 0.96 (d, $J = 6.8$).

In Tabelle 6.5 sind die ermittelten Ausbeuten der Verbindungen **I** und **II** zu den jeweiligen Zeitpunkten der Reaktion aufgeführt.

Tabelle 6.5 Ermittlung der Ausbeute von **I** und **II**. Hierfür wurde der interne Standard TMS in Relation zu den CH_3 -Gruppen der *i*-Propylgruppe des Eduktes **55** integriert. Zur Ausbeutebestimmung von **I** und **II** wurden die Integrale der CH_3 -Gruppen der *iso*-Propylgruppen in Relation zum TMS bestimmt.

Zeit	0 Min		10 Min		3 h		18 h	
Verbindung	Integral	Ausbeute	Integral	Ausbeute	Integral	Ausbeute	Integral	Ausbeute
TMS	11,71	---	11,71	---	11,71	---	11,71	---
55	12,00	100%	0,00	0%	0,00	0%	0,00	0%
I	0,00	0%	6,07	51%	7,44	62%	5,46	46%
II	0,00	0%	1,13	9%	1,07	9%	1,25	10%

Die detektierten Signale der ^{19}F -NMR-spektroskopischen Verfolgung sind nachstehend aufgeführt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 10 Min): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 3 h): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 10 h): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs). Das Spektrum ist in Abbildung 4.58 auf Seite 102 gezeigt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 18 h): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs).

6.4.29.2 IR-spektroskopische Verfolgung

Eine Lösung von 10.4 mg (8,47 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ (55) in 2 mL Benzol wurde in ein PFA-Gefäß innerhalb der Reaktionskammer der Gas-IR-Zelle gegeben und das Experiment, wie in Abschnitt 6.2.2.2 beschrieben, durchgeführt. Es wurden 200 μL (0.6 mg, 8.47 μmol , 1 Äq) NF_3 verwendet.

Das Integral der Schwingungsbande von NF_3 bei 910 cm^{-1} steht im linearen Verhältnis zur Gasphasenkonzentration. Nach Bestimmung der Ausgangskonzentration von NF_3 durch Integration dieses Signals wurde die relative Konzentration bezogen auf die Ausgangskonzentration ermittelt. Die zeitliche Änderung der relativen Konzentration von NF_3 ist in Abbildung 4.59 auf Seite 103 gezeigt. Es wurden keine weiteren Schwingungsbanden außer jenen, die NF_3 und dem Lösemittel Benzol zugeordnet wurden, beobachtet.

6.4.29.3 ESR-spektroskopische Verfolgung

Eine violette Lösung von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu-\eta^1-\eta^1-\text{N}_2)]$ 55 (0.815 mM) in Benzol wurde etwa 5 cm hoch in ein PFA-Rohr gefüllt, das innerhalb eines J. YOUNG-ESR-Rohrs platziert wurde. Anschließend wurde auf 77 K, abgekühlt, evakuiert, auf Raumtemperatur erwärmt und die Gasphase mit einem Überschuss NF_3 (> 1.0 bar, > 2 mL, > 6 mg, > 84.7 μmol) gesättigt. Nach Farbumschlag wurde auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum aufgenommen (5 Sekunden). Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 Minuten wurde auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum aufgenommen. Weitere ESR-Spektren wurden nach 4 und 24 Stunden aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.62 auf Seite 106 dargestellt. Die Einzelspektren sowie ihre Pulversimulationen sind im Anhang in Abbildung 8.12,

Abbildung 8.13 und Abbildung 8.14 dargestellt. Die Ermittlung der Spinausbeute ist in Abschnitt 6.2.3.4 beschrieben.

ESR-Simulationsparameter (5 s, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $g_x = 2.450$, $g_y = 2.138$, $g_z = 2.108$ ($\eta_{\text{Spin}} = 17\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 8.12 auf Seite 278 dargestellt.^{mmmm}

ESR-Simulationsparameter (10 Min, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $g_x = g_y = 2.101$, $g_z = 2.096$ ($\eta_{\text{Spin}} = 37\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 8.13 auf Seite 279 dargestellt.^{mmmm}

ESR-Simulationsparameter (4 h, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $g_x = 2.450$, $g_y = 2.138$, $g_z = 2.108$ ($\eta_{\text{Spin}} = 29\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 8.14 auf Seite 280 dargestellt.^{mmmm}

ESR-Simulationsparameter (24 h, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $\eta_{\text{Spin}} < 5\%$. Das Spektrum ist in Abbildung 4.62 auf Seite 106 dargestellt.^{mmmm}

6.4.30 Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[(L^{t\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (52) mit NF_3

6.4.30.1 NMR-spektroskopische Verfolgung

1.34 mg (1.17 μmol) $[(L^{t\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (52) wurden in 0.4 mL Benzol- d_6 gelöst. Die Lösung wurde in einem PFA-Inliner innerhalb eines J. YOUNG-NMR-Rohres platziert. Es wurden 100 μL (0.30 mg, 4.22 μmol , 3.6 \AA) NF_3 unter Verwendung einer gasdichten Spritze direkt in die Lösung gegeben und das NMR-Rohr zügig verschlossen. Nach Lagerung für 10 Minuten, 20 Minuten, 4 und 14 Stunden wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen.

Die ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.63 auf Seite 109 gezeigt. Es wurde ein Signalsatz detektiert, der einer nicht identifizierten diamagnetischen β -Diketiminato-Nickelverbindung zugeordnet wurde (nachstehend **I**). **I** war auch bei der thermischen Zersetzung von $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}(\text{N}_3)]$ (94) das ^1H -NMR-spektroskopisch detektierte Hauptprodukt (siehe Abschnitt 6.4.31) sowie eines der Produkte der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) und NF_3 (siehe Abschnitt 6.4.29). Ein weiterer Signalsatz ließ sich $[\text{L}^{t\text{Bu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (76) zuordnen. Neben Signalen von **I** und **76** wurden

^{mmmm} Neben den angegeben Signalen wurde ein Signal mit $g = 2.002$ detektiert. Dieses Signal überlagerte mit einem apparativ bedingten ESR-Signal. Letzteres wurde durch einen Einschluss, bei dem es sich vermutlich um ein Radikal handelte, im für die Messung verwendeten Glasdewar verursacht. Die Aufspaltung des Signals bei $g = 2.002$ konnte aber nicht allein durch das Vorliegen dieser Verunreinigung erklärt werden wie ein Vergleich mit der Messung eines leeren ESR-Rohrs zeigt (siehe Abbildung 4.62).

nicht zugeordnete Signale detektiert. Diese wurden dem nicht identifizierten Produkt der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) und NF_3 (siehe Abschnitt 6.4.32) zugeordnet und wurden ebenfalls bei der Reaktion von $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**55**) und NF_3 beobachtet (siehe Abschnitt 6.4.29).

Signale von **I**

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.0 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.9 (t, 2 H, *p*-ArH), 5.4 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 4.3 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, CHMe_2), 2.2 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.1 (s, 18 H, *t*-Bu).

Signale von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ **76**

^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 42.3 (brd, 4 H, *m*-ArH), 24.1 (brs, 4 H, CHMe_2), 8.5 (s, 12 H, Me_2CH), 1.2 (brs, 12 H, Me_2CH), -2.2 (s, 18 H, *t*-Bu), -29.9 (brm, 2 H, *p*-ArH), -127.9 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

Mit der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) und NF_3 verknüpfte Signale

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 6.21-5.91 (m), 5.23 (s), 3.12 (sept, $J = 6.8$), 2.98 (sept, $J = 6.8$), 2.37 (sept, $J = 6.9$), 1.36 (s), 1.15 (s), 0.96 (d, $J = 6.8$).

Weitere detektierte Signale, die nicht **I**, **76** oder dem Produkt der Reaktion von **76** und NF_3 zugeordnet wurden.

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6 , nach 10 Minuten): δ (ppm) = 3.5 (brs), -0.2 (brs).

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6 , nach 20 Minuten): $\delta = -0.2$ (brs) ppm.

^{19}F -NMR-spektroskopische Verfolgung

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 20 Minuten): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 4 h): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, C_6D_6 , nach 14 h): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 145$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs).

6.4.30.2 ESR-spektroskopische Verfolgung

Eine braune Lösung von $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (**52**) (0.87 mM) in Benzol wurde etwa 5 cm hoch in ein PFA-Rohr gefüllt, das innerhalb eines J. YOUNG-ESR-Rohrs platziert wurde. Anschließend wurde auf 77 K, abgekühlt, evakuiert, auf Raumtemperatur erwärmt und die Gasphase mit einem Überschuss NF_3 (1.0 bar, > 2 mL, > 6 mg, > 84.7 μmol) gesättigt. Nach 5 Sekunden wurde auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum aufgenommen. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 10 Minuten wurde auf 77 K abgekühlt und ein ESR-Spektrum aufgenommen. Weitere ESR-Spektren wurden nach 4 und 24 Stunden aufgenommen. Die Spektren sind in Abbildung 4.80 auf Seite 126 dargestellt. Das Spektrum nach 5 Sekunden wurde simuliert (siehe Abbildung 8.15 auf Seite 280). Das ESR-Signal setzte sich aus zwei Komponenten zusammen: dem ESR-Signal des Edukts **52** (siehe Abbildung 4.36 auf Seite 76) und dem ESR-Signal einer weiteren Nickel(I)-Komponente (siehe das Differenzspektrum in Abbildung 8.16 auf Seite 281). Die Ermittlung der Spinausbeute ist in Abschnitt 6.2.3.4 beschrieben.

ESR-Simulationsparameter (5 s, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): Komponente 1, **52** (90%): $g_x = 2.450$, $g_y = g_z = 2.104$, Komponente 2 (10%): $g_x = 2.459$, $g_y = 2.129$, $g_z = 2.037$, ($\eta_{\text{Spin}} = 67\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 8.15 auf Seite 280 und das Differenzspektrum in Abbildung 8.16 auf Seite 281 dargestellt.ⁿⁿⁿⁿ

ESR-Simulationsparameter (10 Min, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $\eta_{\text{Spin}} < 5\%$. Das Spektrum ist in Abbildung 4.80 auf Seite 126 dargestellt.ⁿⁿⁿⁿ

ESR-Simulationsparameter (4 h, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $g = 2.002$ ($\eta_{\text{Spin}} = 12\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 4.80 auf Seite 126 dargestellt.^{oooo}

ESR-Simulationsparameter (24 h, Benzol, 77 K, 9.45 GHz): $g = 2.002$ ($\eta_{\text{Spin}} = 11\%$). Das Spektrum ist in Abbildung 4.80 auf Seite 126 dargestellt.^{oooo}

ⁿⁿⁿⁿ Neben den angegeben Signalen wurde ein apparativ bedingtes ESR-Signal detektiert. Dieses wurde durch einen Einschluss im für die Messung verwendeten Glasdewar verursacht.

^{oooo} Das ESR-Signal überlagerte mit einem apparativ bedingten ESR-Signal. Letzteres wurde durch eine radikalische Verbindung in einem Einschluss im für die Messung verwendeten Glasdewar verursacht. Die Aufspaltung des Signals bei $g = 2.002$ konnte aber nicht allein durch das Vorliegen dieser Verunreinigung erklärt werden, wie ein Vergleich mit der Messung eines leeren ESR-Rohrs zeigt (siehe Abbildung 4.62).

6.4.31 Thermische Zersetzung von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}(\text{N}_3)]$ (**94**)

In einem PFA-Inliner, der in einem J. YOUNG-NMR-Rohr platziert wurde, wurde zu einer Lösung von 2 mg (3.45 μmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) in 0.4 mL DCM- d_2 eine Lösung von 0.5 μL (0.40 mg, 3.45 μmol , 1 \AA q) Trimethylsilylazid in 0.1 mL DCM- d_2 gegeben. Nach 16 Stunden wurden alle flüchtigen Bestandteile der hellgrünen Lösung entfernt.^{pppp} Der tiefgrüne Rückstand wurde mit Benzol- d_6 extrahiert und in ein J. YOUNG-NMR-Rohr ohne PFA-Inliner überführt. Die Lösung wurde auf -30°C abgekühlt und das Gasvolumen entfernt. Danach wurde das J. YOUNG-NMR-Rohr verschlossen und für 48 Stunden auf 80°C erhitzt. Neben den Signalen von Spuren von **18** und **20** sowie Signalen des Eduktes **94** wurden die Signale einer diamagnetischen Nickelverbindung (**I**) identifiziert, deren Signalsatz bereits im Zuge der Reaktion der **52** bzw. **55** und NF_3 detektiert worden war. Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.70 auf Seite 114 gezeigt.

Signale von **I**

^1H -NMR (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.0 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.9 (t, 2 H, *p*-ArH), 5.4 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 4.3 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, CHMe_2), 2.2 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.1 (s, 18 H, *t-Bu*).

6.4.32 Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) mit NF_3

6.4.32.1 Isolierung des Reaktionsproduktes

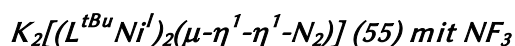
40 mg (69.0 μmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**) wurden in 10 mL DCM gelöst. Die Lösung wurde entgast und bei -50°C ein Überschuss NF_3 zugegeben (> 20 mL, > 60 mg, > 847 μmol , > 12 \AA q). Nach 7 Tagen wurden alle flüchtigen Bestandteile entfernt. Es wurden 43 mg eines braunen Feststoffes isoliert.

^1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2/TMS): δ (ppm) = 7.4-6.8 (brm, 6 H, ArH), 3.5-2.5 (brm, 4 H, CHMe_2), 1.7-0.8 (brm, 42 H, Me_2CH und *t-Bu*). Das Spektrum ist in Abbildung 4.72 auf Seite 116 dargestellt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2/TMS): δ (ppm) = -34 (s), -81 (brs), -84 (s). Das Spektrum ist in Abbildung 4.73 auf Seite 117 dargestellt.

^{pppp} Für das Entfernen der flüchtigen Bestandteile wurde eine speziell angefertigte evakuierbare Minibrücke mit zwei Young-NMR-Adaptoren verwendet.

6.4.32.2 NMR-Spektroskopische Verfolgung der Reaktion von



8.0 mg (13.8 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) wurden in 0.4 mL DCM- d_2 gelöst. Die Lösung wurde entgast und ein Überschuss NF_3 zugegeben (> 4 mL, > 12 mg, > 169 μ mol, > 12 Äq). Nach zehn Minuten, einer Stunde und vier Tagen wurden 1H - und ^{19}F -NMR Spektren aufgenommen.

10 Minuten

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 49.2 (brd, 4 H, *m*-ArH), 28.9 (brs, 4 H, CHMe₂), 9.1 (s, 12 H, Me₂CH), 3.3 (s, 18 H, *t*-Bu), 0.2 (brs, 12 H, Me₂CH), -30.1 (brm, 2 H, *p*-ArH), -202.2 (brm, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{NF}$ = 148 Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 143 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3).

1 Stunde

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 49.2 (brd, 4 H, *m*-ArH), 28.9 (brs, 4 H, CHMe₂), 9.1 (s, 12 H, Me₂CH), 3.3 (s, 18 H, *t*-Bu), 0.2 (brs, 12 H, Me₂CH), -30.1 (brm, 2 H, *p*-ArH), -202.2 (brm, 1 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr)₂).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{NF}$ = 148 Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, im PFA-Inliner gelöstes NF_3), 143 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3).

4 Tage

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.4-6.8 (brm, 6 H, ArH), 3.5-2.5 (brm, 4 H, CHMe₂), 1.7-0.8 (brm, 42 H, Me₂CH und *t*-Bu).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{NF}$ = 148 Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 144 (brs, 3 F, im PFA-Inliner gelöstes NF_3), 143 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -83 (brs).

6.4.33 NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (**88**) mit NF_3

Zu einer Lösung von 2.0 mg (3.45 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}F]$ (**76**) in 0.4 mL DCM- d_2 wurde eine Lösung von 0.66 μ L (0.81 mg, 3.63 μ mol, 1.05 Äq) Trimethylsilyltrifluormethansulfonat in 0.1 mL DCM- d_2 gegeben. Nach 16 Stunden wurde ein 1H - und ein ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung, die $[L^{tBu}Ni^{II}OTf]$ (**88**) und Fluortrimethylsilan enthielt, aufgenommen. Das Verhältnis der Integrale der Protonenresonanzen des Fluortrimethylsilans und von **88** wurde zur Ausbeutebestimmung in der nachfolgenden Reaktion verwendet. Die Lösung wurde entgast und ein Überschuss NF_3 zugegeben (> 4 mL, > 12 mg, > 169 μ mol, > 48 Äq). Nach Lagerung für 24 Stunden bei

Raumtemperatur sowie weiteren 24 Stunden bei 40 °C wurden ^1H - und ^{19}F -NMR Spektren aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.75 auf Seite 120 dargestellt. Das ^{19}F -NMR-Spektrum nach 24 Stunden Lagerung bei 40 °C ist in Abbildung 4.76 auf Seite 121 dargestellt.

Vor NF_3 -Zugabe

^1H -NMR (300.1 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 7.17 (s, 6 H, ArH), 4.40 (brm, 4 H, CHMe_2), 4.13 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 2.30 (brs, 12 H, Me_2CH), 1.42 (brs, 12 H, Me_2CH), 0.96 (s, 18 H, t-Bu), 0.3 (s, 9 H, Me_3SiF). $\eta(\mathbf{88}) = 100\%$.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = -79 (s, 3 F, CF_3SO_3^-), -158 (s, 1 F, TMSF).

Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur

^1H -NMR (300.1 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 7.17 (s, 6 H, ArH), 4.40 (brm, 4 H, CHMe_2), 4.13 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 2.30 (brs, 12 H, Me_2CH), 1.42 (brs, 12 H, Me_2CH), 0.96 (s, 18 H, t-Bu), 0.3 (s, 9 H, Me_3SiF). $\eta(\mathbf{88}) = 94\%$.

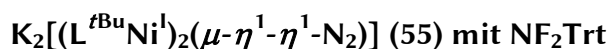
^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 148$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 143 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -79 (s, 3 F, CF_3SO_3^-), -158 (s, 1 F, TMSF).

Nach 24 Stunden bei 40 °C

^1H -NMR (300.1 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 7.17 (s, 6 H, ArH), 4.40 (brm, 4 H, CHMe_2), 4.13 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 2.30 (brs, 12 H, Me_2CH), 1.42 (brs, 12 H, Me_2CH), 0.96 (s, 18 H, t-Bu), 0.3 (s, 9 H, Me_3SiF). $\eta(\mathbf{88}) = 57\%$.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 148 (t, $^1J_{\text{NF}} = 148$ Hz, 3 F, gelöstes NF_3), 143 (brs, 3 F, gasförmiges NF_3), -81 (brs), -79 (s, 3 F, CF_3SO_3^-), -158 (s, 1 F, TMSF).

6.4.34 NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von



Zu einer Lösung von 3 mg (0.815 μmol) $\text{K}_2[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{I}})_2(\mu\text{-}\eta^1\text{-}\eta^1\text{-N}_2)]$ (55) in 0.4 mL Benzol- d_6 wurde eine Lösung von 0.72 mg (0.815 μmol , 1 Äq) NF_2Trt in 0.15 mL Benzol- d_6 gegeben. Es kam zu einer unmittelbaren Verfärbung der Lösung von violett zu rotbraun. Es wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektren nach 30 Minuten und 48 Stunden aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren sind in Abbildung 4.77 auf Seite 122 sowie in Abbildung 8.7 auf Seite 275 dargestellt.

30 Minuten nach Zugabe

Es wurden die Signaturen von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**), einer diamagnetischen Nickelverbindung, die schon bei der Reaktion von **52** bzw. **55** und NF_3 detektiert wurde (nachstehend **I**), und einer paramagnetischen Nickelverbindung (nachstehend **III**) detektiert.

 $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 42.4 (brs, 4 H, *m*-ArH), 24.1 (brs, 4 H, CHMe₂), 8.5 (s, 12 H, Me₂CH), 1.2 (brs, 12 H, Me₂CH), -2.2 (s, 18 H, *t*-Bu), -29.9 (brm, 2 H, *p*-ArH), -127.9 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$). η = 15%.

Signale von **I**

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 7.0 (m, 4 H, *m*-ArH), 6.9 (t, 2 H, *p*-ArH), 5.4 (s, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$), 4.3 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4 H, CHMe₂), 2.2 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me₂CH), 1.4 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H, Me₂CH), 1.1 (s, 18 H, *t*-Bu). η = 3%.

Signale von **III**

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 44.0 (brs, 4 H, *m*-ArH), 27.6 (brs, 4 H, CHMe₂), 10.0 (s, 12 H, Me₂CH), -0.6 (brs, 12 H, Me₂CH), -4.0 (s, 18 H, *t*-Bu), -33.7 (brs, 2 H, *p*-ArH), -133.2 (brs, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$). η = 17%.

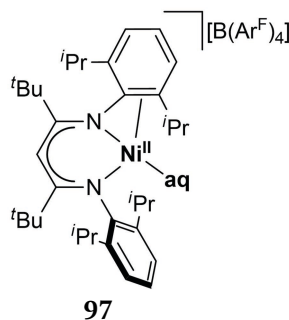
48 Stunden nach Zugabe

Es wurden die Signaturen von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{F}]$ (**76**), einer diamagnetischen Nickelverbindung, die schon bei der Reaktion von **52** bzw. **55** und NF_3 detektiert wurde (nachstehend **I**), und von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**) detektiert.

 $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**)

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, Benzol- d_6): δ (ppm) = 39.1 (brm, 4 H, *m*-ArH), 24.7 (brs, 4 H, CHMe₂), 7.3 (brs, 12 H, Me₂CH), 4.7 (brs, 12 H, Me₂CH), 3.0 (brs, 18 H, *t*-Bu), -23.7 (brm, 2 H, *p*-ArH), -171.9 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$).

$\eta(\textbf{76}) = 48\%$, $\eta(\textbf{I}) = 4\%$, $\eta(\textbf{18}) = 5\%$.

6.4.35 Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})(aq)][B(Ar^F)_4]$ (**97**)

100.0 mg (156 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) und 145.2 mg (164 μ mol, 1.05 Äq) $Na[B(Ar^F)_4]^{qqq}$ (Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) wurden in 14 mL DCM suspendiert. Nach zwei Stunden wurde die schwarzgrüne Suspension filtriert, und alle flüchtigen Bestandteile des Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt. Nach Waschen mit zweimal 5 mL *n*-Hexan und zweistündiger Trocknung am Hochvakuum wurden 199 mg (138 μ mol, 88%) $[(L^{tBu}Ni^{II})(aq)][B(Ar^F)_4]$ (**97**) als schwarzes, polykristallines Pulver isoliert.

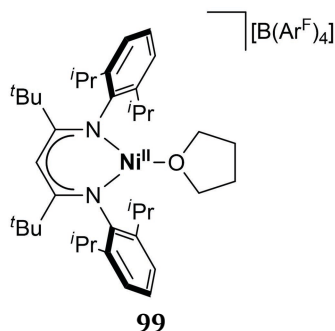
1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 7.73 (m, 8 H, *o*- Ar^FH), 7.57 (m, 4 H, *p*- Ar^FH), 7.51 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, *m*- ArH), 7.17 (brd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 4 H, *m*- ArH), 5.71 (s, 1 H, α - $HC(Ct-Bu)_2$), 3.51 (sept, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 4 H, $CHMe_2$), 1.78 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, Me_2CH), 1.11 (d, $^3J_{HH}$ = 6.8 Hz, 12 H, Me_2CH), 0.96 (s, 18 H, *t*-Bu). Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.87 auf Seite 136 gezeigt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = -62.3 (s, 24 F, ^{13}C -Satelliten: $^1J_{CF}$ = 136.1 Hz, $^2J_{CF}$ = 15.5 Hz, *m*- CF_3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3617 (w), 3500 (vw), 3070 (vw), 2975 (s), 2937 (m), 2878 (w), 1642 (vw), 1610 (m), 1588 (vw), 1558 (vw), 1525 (vw), 1478 (vw), 1466 (w), 1390 (m), 1353 (vs), 1318 (vw), 1277 (vs), 1231 (vw), 1170 (vs), 1130 (vs), 1106 (vs), 1096 (vs), 1058 (m), 1023 (vw), 929 (vw), 897 (m), 887 (s), 839 (s), 802 (m), 798 (m), 744 (m), 716 (s), 682 (vs), 669 (s), 579 (vw), 447 (w).

Einkristalle, die für die Strukturaufklärung durch Röntgenstrahlbeugung geeignet waren, wurden wie folgt erhalten: Eine bei Raumtemperatur gesättigte Lösung von **97** in DCM wurde mit dem fünffachen Volumen *n*-Hexan überschichtet und auf -30 °C abgekühlt. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 4.86 auf Seite 135 gezeigt.

^{qqq} In dieser Reaktion wurde käuflich erworbenes $Na[B(Ar^F)_4]$, das laut Hersteller (SIGMA-ALDRICH®) einen Wassergehalt von unter 3% aufwies, ohne weitere Aufreinigung verwendet. Mit einem Gehalt von 2% ergäben sich 2,9 mg (160 μ mol, 1.03 Äq) Wasser.

6.4.36 Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (**99**)

Zu einer Lösung von 70 mg (48.6 μ mol) $[(L^{tBu}Ni^{II})(aq)][B(Ar^F)_4]$ (**97**) in 14 mL frisch getrocknetem THF wurden 700 mg Molsieb (3 Å) gegeben. Nach einer Stunde wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt. Nach zweistündiger Trocknung am Hochvakuum wurden 64 mg (42.8 μ mol, 88%) $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (**99**) in Form eines grünen Feststoffs erhalten.

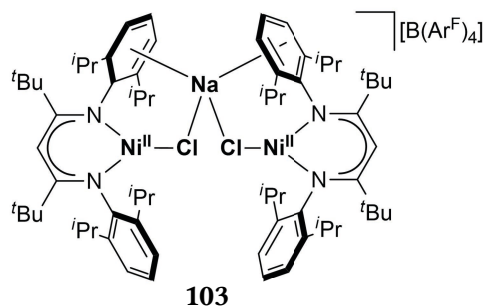
1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 7.72 (m, 8 H, o - $Ar^F H$), 7.56 (m, 4 H, p - $Ar^F H$), 7.47 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, p - $Ar H$), 7.14 (brd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 4 H, m - $Ar H$), 5.35 (s, 1 H, α - $HC(C(t-Bu)NAr)_2$), 3.98 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, $CHMe_2$), 2.33 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.79 (m, 4 H, OCH_2 -2,5 (THF)), 1.41 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.13 (m, 4 H, CH_2 -3,4 (THF)), 0.95 (s, 18 H, t -Bu). Das 1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 4.90 auf Seite 139 gezeigt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = -62.3 (s, 24 F, ^{13}C -Satelliten: $^1J_{CF} = 136.1$ Hz, $^2J_{CF} = 15.5$ Hz, m - CF_3).

1H -NMR (300.1 MHz, THF- d_8): δ (ppm) = 7.82 (m, 8 H, o - $Ar^F H$), 7.60 (m, 4 H, p - $Ar^F H$), 7.54 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, m - $Ar H$), 7.30 (brd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 4 H, m - $Ar H$), 5.46 (s, 1 H, α - $HC(C(t-Bu)NAr)_2$), 4.08 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, $CHMe_2$), 3.62 (m, 4 H, OCH_2 -2,5 (THF)), ^{rrrr} 2.42 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.79 (m, 4 H, CH_2 -3,4 (THF)), 1.48 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), ^{rrrr} 1.03 (s, 18 H, t -Bu). Das 1H -NMR Spektrum ist in Abbildung 4.89 auf Seite 138 gezeigt.

UV/Vis (DCM, 1.5 M): $\lambda_{max} (\epsilon) = 738$ nm (1480 (Mcm) $^{-1}$).^{ssss}

^{rrrr} Die Signale für freies THF- h_8 überlagerten mit dem Restprotonensignal des Lösemittels THF- d_8 .
^{ssss} Zwischen 190 und 475 nm lag die Absorption oberhalb des Messbereiches (abs > 3 a. u.).

6.4.37 Synthese von $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-Cl)_2Na][B(Ar^F)_4]$ (**103**)

46.5 mg (78.0 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) und 34.6 mg (39.0 μ mol, 0.5 Äq) $Na[B(Ar^F)_4]$ (Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) wurden in 5 mL DCM suspendiert. Nach 16 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der grüne Rückstand wurde mit 7 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen am Hochvakuum wurden 68 mg (32.7 μ mol, 84%) $[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-Cl)_2Na][B(Ar^F)_4]$ (**103**) in Form eines grünen Pulvers isoliert.

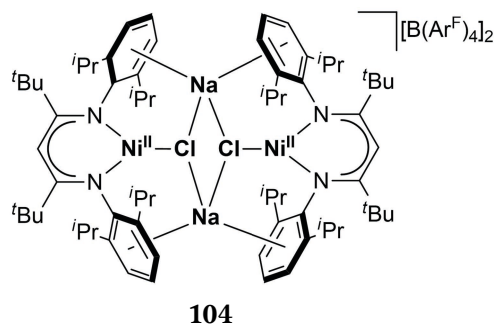
1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 9.5 (brm, 8 H, *m*-ArH), 7.7 (m, 8 H, *o*-Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*-Ar^FH), 6.1 (brm, 8 H, CHMe₂), 4.2 (brm, 4 H, *p*-ArH), 2.5 (brd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 24 H, Me₂CH), 1.8 (brd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 24 H, Me₂CH), 1.1 (s, 36 H, *t*-Bu), -12.0 (brs, 2 H, α -HC(C(*t*-Bu)NAr₂). Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.95 auf Seite 145 gezeigt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = -62.3 (s, 24 F, ^{13}C -Satelliten: $^1J_{CF}$ = 136.1 Hz, $^2J_{CF}$ = 15.5 Hz, *m*-CF₃).

Elementaranalyse (%) ber. für C₁₀₂H₁₁₈BCl₂F₂₄N₄NaNi₂ (2078.11 g·mol⁻¹): C 58.95, H 5.72, N 2.70; gef.: C 58.69, H 5.68, N 2.68.^{tttt}

Einkristalle der Verbindungen wurden durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **103** in DCM mit dem fünffachen Volumen *n*-Hexan und anschließender Kühlung auf -30 °C erhalten. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 4.93 auf Seite 142 gezeigt.

^{tttt} Für die Elementaranalyse dieser sehr empfindlichen Verbindung war die Verwendung von zwei ineinander gefalteten Schiffchen erforderlich.

6.4.38 Synthese von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**104**)

200 mg (336 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (**18**) und 312 mg (352 μ mol, 1.05 Äq) $Na[B(Ar^F)_4]$ (Ar^F = 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl) wurden in 30 mL DCM suspendiert. Nach 40 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt, und der grüne Rückstand wurde mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen am Hochvakuum wurden 424 mg (143 μ mol, 85%) $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**104**) in Form eines grünen Pulvers erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 9.1 (brm, 4 H, *m*- Ar^FH), 7.7 (m, 8 H, *o*- Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*- Ar^FH), 5.8 (brm, 4 H, $CHMe_2$), 4.7 (brm, 2 H, *p*- ArH), 2.4 (brd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 12 H, Me_2CH), 1.7 (brd, $^3J_{HH}$ = 6.7 Hz, 12 H, Me_2CH), 1.0 (s, 18 H, *t*-Bu), -9.0 (brs, 1 H, α - $HC(C(t-Bu)NAr)_2$). Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.96 auf Seite 146 gezeigt.

$^1H^1H$ -COSY-NMR (300.1 MHz, DCM- d_2) Kreuzsignale: δ_1/δ_2 (ppm) = 9.1/4.7 (*m*- ArH /*p*- ArH), 5.8/2.4 ($CHMe_2/Me_2CH$), 5.8/1.7 ($CHMe_2/Me_2CH$).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = -62.3 (s, 48 F, ^{13}C -Satelliten: $^1J_{CF}$ = 136.1 Hz, $^2J_{CF}$ = 15.5 Hz, *m*- CF_3).

CV (2 mM, 0.1 M TBAP, DCM, 400 mV/s, r.t.) E_p : -1.40 (ΔE_p = 125 mV), +0.48 V (ΔE_p = 187 mV) V.^{uuuu}

UV/Vis (DCM, 0.77 mM, -50 °C): λ_{max} (ϵ) = 783 nm (1950 (Mcm) $^{-1}$).^{vvvv}

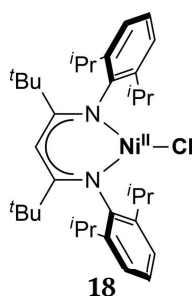
^{uuuu} E_p wurde in Bezug auf $E_p(Fc/Fc^+) = 0$ V angegeben. Bei $E_{pa} = +1.52$ V (100 mV/s) wurde ein irreversibles Redoxereignis beobachtet. Die Cyclovoltammogramme der reversiblen Redoxereignisse sind in Abbildung 4.98 auf Seite 163 und Abbildung 4.99 auf Seite 164 gezeigt.

^{vvvv} Zwischen 190 und 425 nm lag die Absorption oberhalb des Messbereiches (abs > 3 a. u. bzw. 2500 (Mcm) $^{-1}$). Die Extinktion wurde auf eine Formeleinheit $Na[L^{tBu}NiCl][B(Ar^F)_4]$ bezogen.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{102}\text{H}_{118}\text{BCl}_2\text{F}_{24}\text{N}_4\text{NaNi}_2$ ($2964.31 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$): C 54.29, H 4.42, N 1.89; gef.: C 53.57, H 4.42, N 1.86.^{www}

Bei Kristallisationsversuchen durch Übersichten einer konzentrierten Lösung von **104** in DCM mit dem fünffachen Volumen *n*-Hexan und anschließender Kühlung auf -30°C wurden amorphes Material und Einkristalle von **103** erhalten.

6.4.39 Bildung von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**) bei der Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**104**) mit THF



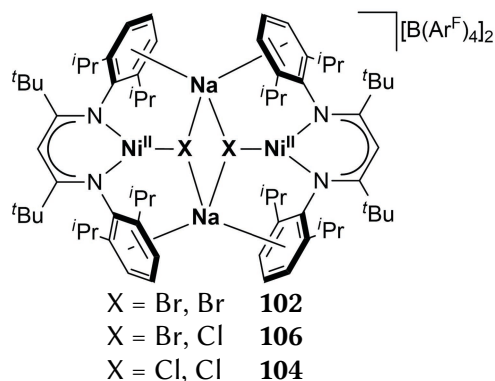
11.6 mg (3.9 μmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**104**) wurden in 0.7 mL DCM-d_2 gelöst und 50 μL (44.45 mg, 625 μmol , 160 \AA) THF zugegeben. Die grüne Lösung wurde anschließend ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Es wurde neben den Signalen für THF und $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ der Signalsatz von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}]$ (**18**) beobachtet.

^1H -NMR (300.1 MHz, DCM-d_2): δ (ppm) = 29.0 (brm, 4 H, *m*-ArH), 18.3 (brs, 4 H, CHMe_2), 7.7 (m, 8 H, *o*-Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*-Ar^FH), 5.5 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 6.5 \text{ Hz}$, 12 H, Me_2CH), 4.0 (brd, $^3J_{\text{HH}} = 6.1 \text{ Hz}$, 12 H, Me_2CH), 3.7 (m, $\text{OCH}_2\text{-}2,5$ (THF)), 2.5 (brs, 18 H, *t*-Bu), 1.8 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{-}3,4$ (THF)), -14.4 (brm, 2 H, *p*-ArH), -122.3 (brm, 1 H, $\alpha\text{-HC}(\text{C}(\text{t-Bu})\text{NAr})_2$). Das ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 8.9 auf Seite 276 gezeigt.

^{www}Für die Elementaranalyse dieser sehr empfindlichen Verbindung war die Verwendung von zwei ineinander gefalteten Schiffchen erforderlich.

6.4.40 Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**20**) mit $Na[B(Ar^F)_4]$

6.4.40.1 Darstellung eines Gemisches aus $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ ($X = Br, Br$: **102**; $X = Br, Cl$: **106**; $X = Cl, Cl$: **104**)



250 mg (390 μ mol) $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (**18**) und 363 mg (410 μ mol, 1.05 Äq) $Na[B(Ar^F)_4]$ ($Ar^F = 3,5$ -Bis(trifluormethyl)phenyl) wurden in 30 mL DCM suspendiert. Nach 4 Stunden wurde filtriert. Alle flüchtigen Bestandteile des grünen Filtrats wurden unter vermindertem Druck entfernt; der grüne Rückstand wurde durch Gefrier-Tau-Zyklen zu einem Pulver verarbeitet und mit 10 mL *n*-Hexan gewaschen. Nach zweistündigem Trocknen am Hochvakuum wurden 440 mg eines Gemisches aus $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ ($X = Br, Br$: **102**; $X = Br, Cl$: **106**; $X = Cl, Cl$: **104**) in Form eines hellgrünen Pulvers erhalten.

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 10.8 (brs, 4 H, *m*-ArH), 7.7 (m, 8 H, *o*-Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*-Ar^FH), 6.9 (brs, 4 H, CHMe₂), 2.9 (brs, 2 H, *p*-ArH), 2.6 (brd, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me₂CH), 2.1 (brd, $^3J_{HH} = 6.9$ Hz, 12 H, Me₂CH), 1.2 (brs, 18 H, *t*-Bu). Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 4.101 auf Seite 152 gezeigt.

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): $\delta = -62.3$ (s, 48 F, *m*-CF₃) ppm.

6.4.40.2 Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ ($X = Br$, Br: 102; $X = Br$, Cl: 106; $X = Cl$, Cl: 104) mit 1.5 Äquivalenten THF unter Bildung von $[L^{tBu}Ni^{II}X]$ ($X = Cl$: 18, $X = Br$: 20) und $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99)

9.6 mg des in Abschnitt 6.4.40.1 erhaltenen Gemisches von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-X)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ ($X = Br$, Br: 102; $X = Br$, Cl: 106; $X = Cl$, Cl: 104) wurden in 0.7 ml DCM- d_2 gelöst und eine Lösung von 1.5 μ L THF (1.3 mg, 18.8 μ mol, ca. 1.5 Äq) in 0.1 mL DCM- d_2 zugegeben. Nach 14 Stunden wurde die Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch analysiert. Es wurde die Bildung von $[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18), $[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20) und $[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99) in einem Verhältnis von 6:1:9 1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^{xxxx}

$[L^{tBu}Ni^{II}Cl]$ (18)

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 29.0 (brm, 4 H, m -ArH), 18.3 (brs, 4 H, $CHMe_2$), 5.5 (brd, $^3J_{HH} = 6.5$ Hz, 12 H, Me_2CH), 4.0 (brd, $^3J_{HH} = 6.1$ Hz, 12 H, Me_2CH), 2.5 (brs, 18 H, t -Bu), -14.4 (brm, 2 H, p -ArH), -122.3 (brm, 1 H, α -HC(C(t -Bu)NAr) $_2$).

$[L^{tBu}Ni^{II}Br]$ (20)

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 24.7 (brm, 4 H, m -ArH), 16.4 (brs, 4 H, $CHMe_2$), 4.8 (d, 12 H, Me_2CH), 4.5 (d, 12 H, Me_2CH), 2.1 (s, 18 H, t -Bu), -10.6 (brm, 2 H, p -ArH), -98.8 (brm, 1 H, α -HC(C(t -Bu)NAr) $_2$).

$[(L^{tBu}Ni^{II})(THF)][B(Ar^F)_4]$ (99)

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 7.5 (t, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, m -ArH), 7.1 (brd, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 4 H, m -ArH), 5.4 (s, 1 H, α -HC(C(t -Bu)NAr) $_2$), 4.0 (sept, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4 H, $CHMe_2$), 2.3 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.8 (m, 4 H, OCH_2 -2,5 (THF)), 1.4 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12 H, Me_2CH), 1.1 (m, 4 H, CH_2 -3,4 (THF)), 1.0 (s, 18 H, t -Bu).

$[B(Ar^F)_4]^-$

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 7.7 (m, 8 H, o -Ar F H), 7.6 (m, 4 H, p -Ar F H).

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ = -62.3 (s, 48 F, m -CF $_3$) ppm.

THF

1H -NMR (300.1 MHz, CD_2Cl_2): δ (ppm) = 3.7 (m, OCH_2 -2,5 (THF)), 1.8 (m, 4 H, CH_2 -3,4 (THF)).

^{xxxx} Die Bestimmung des Verhältnisses der Verbindungen erfolgte durch relative Integration der den Methylgruppen der *i*-Propylgruppen zugeordneten Resonanzen. Das 1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 8.8 auf Seite 276 gezeigt.

6.4.41 Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-X})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (X = Br, Br: **102; X = Br, Cl: **106**; X = Cl, Cl: **104**) bzw. $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{THF})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**99**) mit fluorierten Molekülen**

Alle Umsetzungen erfolgten in einem NMR-Rohr. Zu einer Lösung des Eduktes von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-X})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (X = Br, Br: **102**; X = Br, Cl: **106**; X = Cl, Cl: **104**) sowie $[(\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}})(\text{THF})][\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ (**99**) in 0.7 mL NMR-Lösemittel (DCM- d_2 , THF- d_8 oder Toluol- d_8) wurde das (teil-)fluorierte Molekül sowie ein Überschuss Triethylsilan gegeben. Nach abgeschlossener Reaktion wurden ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopische Untersuchungen des Reaktionsgemisches vorgenommen. Die tatsächlich eingesetzten Äquivalente, Reaktionszeiten und genauen Reaktionsbedingungen sind Tabelle 6.6 zu entnehmen.

Tabelle 6.6 Reaktionsbedingungen der E-F-Aktivierungsexperimente (E = C,N,S).

Edukt			Substrat				TESH			Reaktionsbedingungen			Produkt
m /mg	n / μmol		V / μL	n / μmol		eq	V / μL	n / μmol	eq	Lösemittel	t	T / $^{\circ}\text{C}$	
102/104/106	5,6	3,9	ohne Substrat				0,63	3,9	1,0	DCM- d_2	24 h	25	Edukte
102/104/106	5,6	3,9	NF ₃	1.8 mL	76,1	19,5	34	228,1	58,5	DCM- d_2	5 Min	25	TESF
99	4,8	3,2	NF ₃	4 mL	169,1	52,8	1,53	10,3	3,2	DCM- d_2	5 Min	25	n. ident.
99	4,8	3,2	NF ₃	4 mL	169,1	52,8	1,53	10,3	3,2	DCM- d_2	4 h	25	TESF
102/104/106	5,6	3,9	PhF	0.5	5,9	1,5	0,63	3,9	1,0	DCM- d_2	6 h	25	Edukte
102/104/106	5,6	3,9	PhF	0.5	5,9	1,5	0,63	3,9	1,0	DCM- d_2	24 h	40	TESF
99	4,2	2,8	PhF	0,79	8,4	3,0	1,35	11,4	4,1	DCM- d_2	24 h	40	Edukte
99	4,0	2,7	PhF	0,75	8,0	3,0	1,28	10,8	4,0	Toluol- d_8	14 h	25	Edukte
99	4,0	2,7	PhF	0,75	8,0	3,0	1,28	10,8	4,0	Toluol- d_8	14 h	110	n. ident.
99	4,0	2,7	Pyridin- f_5	1,76	16,0	5,9	2,57	21,7	8,0	Toluol- d_8	9 d	110	n. ident.
99	4,0	2,7	Pyridin- f_5	1,76	16,0	5,9	2,57	21,7	8,0	DCM- d_2	9 d	40	n. ident.
102/104/106	3,0	2,1	Pyridin- f_5	1,29	11,8	5,6	2,57	21,7	10,4	DCM- d_2	9 d	25	n. ident.
102/104/106	3,0	2,1	SF ₅ Ph	1,34	10,0	4,8	1,57	13,2	6,3	DCM- d_2	5 Min	25	Edukte
102/104/106	3,0	2,1	SF ₅ Ph	1,34	10,0	4,8	1,57	13,2	6,3	DCM- d_2	7 h	25	n. ident.
102/104/106	3,0	2,1	SF ₅ Ph	1,34	10,0	4,8	1,57	13,2	6,3	DCM- d_2	7 d	40	TESF

n. ident. = nicht identifizierte Produkte; bei erhöhten T wurden die Reaktionen nicht in Inlinern durchgeführt

6.4.42 Reaktion von $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (104**) mit O₂**

6.4.42.1 Reaktion bei Raumtemperatur

Eine entgaste Lösung von 81 mg (27.3 μmol) $[\text{L}^{\text{tBu}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-Cl})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**104**) in 3 mL DCM wurde bei Raumtemperatur 1 bar O₂ (V > 25 mL, n > 1000 μmol , > 35 Äq) ausgesetzt. Die grüne Lösung verfärbte sich unmittelbar gelbgrün. Nach zwei Minuten färbte sich die Lösung rotorange und nach 10 Minuten rotbraun. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurde ein rotbraunes Pulver erhalten. 5.8 mg (3.98 μmol)^{yyyy} des Pulvers wurden in DCM- d_2 gelöst und ^1H - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Nach Zugabe von 2.1 mg (7.96 μmol , 2 Äq) PPh₃ wurde eine ^1H -, ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Analyse der braungelblichen Lösung durchgeführt.

^{yyyy} Berechnet unter der Annahme, dass M(Produkt) = M(Edukt)+36 g/mol.

Vor Zugabe von PPh₃

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 9.4 (brs), 7.7 (m, 8 H, *o*-Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*-Ar^FH), 7.4 (d, J = 8.0 Hz), 7.2 (brm), 7.1–7.0 (m), 4.3 (s), 3.0 (sept, J = 6.8 Hz), 2.9 (brm), 2.7 (sept, J = 6.8 Hz), 1.8 (s), 1.4 (m), 1.3 (s), 1.3 (brs), 1.1 (d, J = 6.8 Hz), 1.1 (d, J = 6.8 Hz).^{zzzz}

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, DCM-d₂): δ = –62.8 (s, 24 F, *m*-CF₃) ppm.

Nach Zugabe von PPh₃

¹H-NMR (300.1 MHz, CD₂Cl₂): δ (ppm) = 19.7 (brs), 14.0 (brs), 9.9 (brs), 9.4 (s), 8.3 (brs), 7.7 (m, 8 H, *o*-Ar^FH), 7.6 (m, 4 H, *p*-Ar^FH), 7.5 (brs), 7.2–7.1 (brm), 4.3 (s), 3.0 (sept, J = 6.8 Hz), 2.7 (sept, J = 6.8 Hz), 1.8 (brs), 1.5–1.3 (brm), 1.2–1.0 (brm), 0.8 (d, J = 6.8 Hz), –3.0 (brs), –4.2 (s), –7.7 (brs).

¹⁹F-NMR (282.4 MHz, DCM-d₂): δ = –62.2 (s, 24 F, *m*-CF₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, DCM-d₂): δ (ppm) = 25.4 (s, OPPh₃), –195––197 (brm).

Lagerung des Pulvers über Nacht führte zur Bildung eines Öls, das vollständig weder in *n*-Hexan noch in DCM löslich war.

6.4.42.2 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung

Eine Lösung von 5.0 mg [L^{tBu}Ni^{II}(μ_3 -Cl)Na]₂[B(Ar^F)₄]₂ (**104**) in 2.5 mL DCM (0.64 mM) wurde in eine mit einem Septum verschlossene Messküvette gegeben, auf –50 °C gekühlt und O₂ (V > 25 mL, n > 1000 μ mol) durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden über einen Zeitraum von vier Stunden alle 5 s UV-Vis-Spektren aufgenommen. Die Änderungen der Spektren sind in Abbildung 4.111 (Seite 161), Abbildung 4.112 (Seite 162) und Abbildung 4.113 (Seite 163) dargestellt.^{aaaaa}

UV/Vis (42 s, DCM, 0.64 mM, –50 °C): λ_{\max} (ϵ) = 200–500 nm (> 2500 M^{–1}cm^{–1}), 783 nm (1950 M^{–1}cm^{–1}).

UV/Vis (502 s, DCM, 0.64 mM, –50 °C): λ_{\max} (ϵ) = 200–400 nm (> 2500 M^{–1}cm^{–1}), 610 nm (400 M^{–1}cm^{–1}), 710 nm (400 M^{–1}cm^{–1}).

^{zzzz} Die Signale konnten den einzelnen Atomgruppen des β -Diketiminato-Nickel-Komplexes nicht zweifelsfrei zugeordnet werden.

^{aaaaa} Die Extinktion wurde auf eine Formeleinheit Na[L^{tBu}NiCl][B(Ar^F)₄] bezogen.

UV/Vis (782 s, DCM, 0.64 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-380 nm ($> 2500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 490 nm (Schulter, $250\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

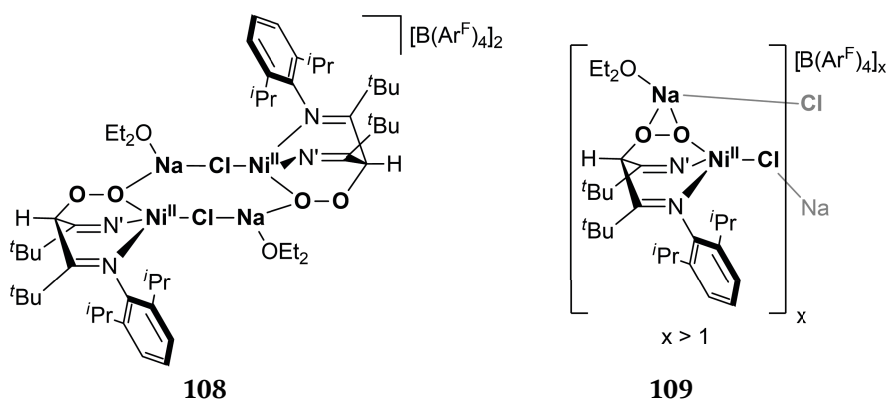
UV/Vis (1752 s, DCM, 0.64 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-350 nm ($> 2500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 380 nm (Schulter, $1750\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (3002 s, DCM, 0.64 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-350 nm ($> 2500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 380 nm (Schulter, $1900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 518 nm (breites Maximum, 560 (Mcm)^{-1}).

6.4.42.3 ESR-spektroskopische Analyse der Intermediate

Für die ESR-Analyse der Intermediate wurde das in Abschnitt 6.4.42.2 beschriebene Experiment wiederholt und der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Zu den Zeitpunkten 2 s, 502 s und 3002 s nach O_2 -Zugabe wurden ESR-Proben direkt aus der Messzelle des UV/Vis-Spektrometers mit auf 77 K vorgekühlten Glaspipetten entnommen, in vorgekühlte ESR-Probengefäße überführt und unmittelbar auf 77 K abgekühlt. Alle so erhaltenen Proben waren bei 77 K ESR-inaktiv.

6.4.42.4 Isolierung von $\{[L^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ (**108**) und $\{[L^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}\text{Cl}[\text{Na}(\text{OEt}_2)]]_x[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_x$ (**109**, $x > 1$)



In ein Reagenzrohr, das in einem größeren Reaktionsgefäß platziert wurde, wurde 1 mL einer Lösung von $[\text{L}^{\text{tBuO}}\text{Ni}^{\text{II}}(\mu_3\text{-X})\text{Na}]_2[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]_2$ ($\text{X} = \text{Br}$, Br: **102**; $\text{X} = \text{Br}$, Cl: **106**; $\text{X} = \text{Cl}$, Cl: **104**) in DCM (13.5 mM) gegeben und mit 4 mL *n*-Hexan überschichtet. Zwischen Gefäßwand und Reagenzrohr wurde eine Mischung von 100 μL Diethylether und so viel *n*-Hexan gegeben, dass die Füllhöhe des Reagenzrohres erreicht wurde. Das Reaktionsgefäß wurde auf 77 K abgekühlt. Das Gasvolumen wurde gegen Disauerstoff ausgetauscht und das Gemisch anschließend bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach zwei Tagen ließen sich zwei Arten von orangeroten Kristalle isolieren,

die jeweils für eine Strukturanalyse mittels Röntgenstrahlbeugung geeignet waren. Diese ergab, dass es sich um $\{[L^{tBuO}Ni^{II}Cl[Na(OEt_2)]]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**108**) und $\{[L^{tBuO}Ni^{II}Cl[Na(OEt_2)]]_x[B(Ar^F)_4]_x$ (**109**, $x > 1$) handelte. Die Molekülstrukturen sind in Abbildung 4.106 und Abbildung 4.107 auf Seite 157 gezeigt.

Die Kristalle wurden zusätzlich 1H -NMR- und UV/Vis-spektroskopisch untersucht.^{bbbbb} Dazu wurde die nach Kristallisation überstehende Mutterlösung dekantiert, der Rückstand in 2 mL vorgekühltem DCM- d_2 aufgenommen und die so erhaltene Lösung unmittelbar spektroskopisch analysiert. Die NMR-Analyse erfolgte bei Raumtemperatur. Der rote Feststoff war vollständig löslich.

1H -NMR (300.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm) = 9.4 (brs), 7.7 (m, 8 H, o - Ar^F H), 7.6 (m, 4 H, p - Ar^F H), 7.4 (brm), 7.2 (brm), 7.1–7.0 (brm), 3.4 (brm), 2.9 (brm), 2.7 (m, J = 6.8 Hz), 1.4 (brs), 1.3 (brs), 1.1 (brm), 0.9 (brm).^{ccccc}

^{19}F -NMR (282.4 MHz, DCM- d_2): δ = –62.8 (s, 24 F, m - CF_3) ppm.

UV/Vis (DCM- d_2 , –50 °C): λ_{max} (abs)^{dddd} = 200–400 nm (abs > 3 a. u.), 512 nm (breites Maximum, 2 a. u.).

6.4.43 Reaktion von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**104**) mit N_2O

6.4.43.1 UV/Vis-spektroskopische Verfolgung

2.5 mL einer Lösung (0.75 mM) von $[L^{tBu}Ni^{II}(\mu_3-Cl)Na]_2[B(Ar^F)_4]_2$ (**104**) wurden in eine mit einem Septum verschlossene Messküvette gegeben, auf –10 °C (–50 °C, –80 °C) abgekühlt (siehe unten) und N_2O ($V > 25$ mL, $n > 1000$ μ mol) durch die Lösung geleitet. Anschließend wurden über einen Zeitraum von 6 Minuten (–10 °C), 1.5 (–50 °C) oder zwei (–80 °C) Stunden sekundlich (–10 °C) oder in Intervallen von 5 s (–50 °C & –80 °C) UV-Vis-Spektren aufgenommen.^{eeee}

UV/Vis-spektroskopischer Verlauf bei –50 °C. Die Spektren sind in Abbildung 4.115 (Seite 165), Abbildung 4.118 (Seite 168), Abbildung 4.120 (Seite 170) und Abbildung 4.122 (Seite 173) abgebildet.

^{bbbbb} Die bei der Kristallisation verwendete war eine 13.5 mM Lösung von **104**.

^{ccccc} Die Signale konnten den einzelnen Atomgruppen des β -Diketiminato-Nickel-Komplexes nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Die chemischen Verschiebungen der Signale ähneln dem bereits in Abschnitt 6.4.42.1 aufgeführten Spektrum.

^{dddd} Aufgrund der Probenpräparation bei tiefen Temperaturen wurde der Feststoff nicht eingewogen, weswegen hier nur die gemessene Absorption angegeben werden kann.

^{eeee} Die Extinktion wurde auf eine Formeleinheit $Na[L^{tBu}NiCl][B(Ar^F)_4]$ bezogen.

UV/Vis (0 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-500 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 782 nm ($1950\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (120 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-480 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 802 nm ($1900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (1120 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-430 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 597 nm ($970\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 664 nm (Schulter, $920\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 802 nm (Schulter, $750\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (1520 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-430 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 597 nm ($900\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 664 nm (Schulter, $850\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 802 nm (Schulter, $600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (4120 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-400 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 597 nm ($750\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 664 nm (Schulter, $700\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 802 nm (Schulter, $450\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis-spektroskopischer Verlauf bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Spektren sind in Abbildung 4.123 (Seite 174) abgebildet.

UV/Vis (0 s, DCM, 0.75 mM, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-500 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 782 nm ($1950\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (2000 s, DCM, 0.75 mM, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-450 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 782 nm ($700\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (8000 s, DCM, 0.75 mM, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-400 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 470 nm (Schulter, $180\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 900 nm ($50\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis-spektroskopischer Verlauf bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Die Spektren sind in Abbildung 4.124 (Seite 175), Abbildung 4.125 (Seite 176) und Abbildung 4.126 (Seite 177) abgebildet.

UV/Vis (0 s, DCM, 0.75 mM, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-500 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 782 nm ($1950\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (100 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-480 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 590 nm ($1600\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 664 nm (Schulter, $1380\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 820 nm (Schulter, $470\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

UV/Vis (353 s, DCM, 0.75 mM, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$): λ_{max} (ϵ) = 200-440 nm ($> 2000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 590 nm ($1300\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 664 nm (Schulter, $1240\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

6.4.43.2 ESR-spektroskopische Analyse der Intermediate

Für die ESR-Analyse der Intermediate wurde das in Abschnitt 6.4.43.1 beschriebene Experiment bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ wiederholt und der Reaktionsverlauf UV/Vis-spektroskopisch untersucht. Zu den Zeitpunkten 120 s und 1520 s nach N_2O -Zugabe wurden ESR-Proben direkt aus der Messzelle des UV/Vis-Spektrometers mit auf 77 K vorgekühlten Glaspipetten entnommen, in vorgekühlte ESR-Probengefäße überführt und unmittelbar auf 77 K abgekühlt. Alle so erhaltenen Proben waren bei 77 K ESR-inaktiv.

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Roedel, T. Wagner, *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre.*, 4. Aufl., Springer, Berlin, **2000**.
- [2] IPCC: Summary for Policymakers in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2013**.
- [3] J. T. Houghton in *The Science of Climate Change* (Hrsg.: J. T. Houghton), Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.
- [4] IPCC: Summary for Policymakers in *Climate Change 2014: Impacts, Adaption, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: C. B. Field, V. R. Barros, D. J. Dokken, K. J. Mach, M. D. Mastrandrea, T. E. Bilir, Chatterjee. M., K. L. Ebi, Y. O. Estrada, R. C. Genova et al.), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2014**.
- [5] IPCC: Summary for Policymakers in *Climate Change 2014: Synthesis Report* (Hrsg.: R. K. Pachauri, L. Meyer, G. Blanco, M. Eby, J. Edmonds, M. Fleurbaey, R. Gerlagh, S. Kartha, H. Kunreuther, J. Rogelj, M. Schaeffer, J. Sedláček, R. Sims, D. Ürges-Vorsatz, D. Victor, G. Yohe), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2014**.
- [6] IPCC: Summary for Policymakers in *Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: O. Edenhofer, R. Pichs-Madruga, Y. Sokona, E. Farahani, S. Kadner, K. Seyboth, A. Adler, I. Baum, S. Brunner, P. Eickemeier, B. Kriemann, J. Savolainen, S. Schlömer, C. von Stechow, T. Zwickel, J.C. Minx), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2014**.
- [7] F. Vahrenholt, S. Lüning, *Die kalte Sonne. Warum die Klimakatastrophe nicht stattfindet*, 1. Aufl., Hoffmann und Campe Verlag, Hamburg, **2012**.
- [8] S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky, J. H. Butler, *Nature* **2011**, 476, 43–50.
- [9] G. Myhre, D. Shindell, F.-M. Bréon, W. Collins, J. Fuglestad, J. Huang, D. Koch, J.-F. Lamarque, D. Lee, B. Mendoza, T. Nakajima, A. Robock, G. Stephens, T. Takemura, H. Zhang in *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: T. F. Stocker, D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2013**.

- [10] *Verordnung (EU) Nr. 517/2014 des europäischen Parlaments und des Rates über fluorierte Treibhausgase und zur Aufhebung der Verordnung (EG) Nr. 842/2006. (EU) Nr. 517/2014, 2014.*
- [11] R. F. Weiss, J. Mühle, P. K. Salameh, C. M. Harth, *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*.
- [12] Ko, Malcolm K. W., N. D. Sze, W.-C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray, C. P. Rinsland, *J. Geophys. Res.* **1993**, *98*, 10499.
- [13] a) M. Baasandorj, B. D. Hall, J. B. Burkholder, *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 11753–11764; b) F. Rohrer, K. Lu, A. Hofzumahaus, B. Bohn, T. Brauers, C.-C. Chang, H. Fuchs, R. Häseler, F. Holland, M. Hu, K. Kita, Y. Kondo, X. Li, S. Lou, A. Oebel, M. Shao, L. Zeng, T. Zhu, Y. Zhang, A. Wahner *Nature Geosci.* **2014**, *7*, 559–563; c) D. H. Ehhalt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 5401–5408.
- [14] W. T. Sturges, D. E. Oram, J. C. Laube, C. E. Reeves, M. J. Newland, C. Hogan, P. Martinerie, E. Witrant, C. A. M. Brenninkmeijer, T. J. Schuck, P. J. Fraser *Atmos. Chem. Phys.* **2012**, *12*, 3653–3658.
- [15] T. Arnold, C. M. Harth, J. Mühle, A. J. Manning, P. K. Salameh, J. Kim, D. J. Ivy, L. P. Steele, V. V. Petrenko, J. P. Severinghaus, D. Baggenstos, R. F. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2013**, *110*, 2029–2034.
- [16] R. W. Winter, R. A. Dodean, G. L. Gard in *Fluorine-Containing Synthons. ACS Symposium Series 911* (Hrsg.: V. A. Soloshonok), American Chemical Society, Washington, **2005**.
- [17] a) W. A. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3072–3076; b) J. Shorter, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 2497–2510; c) R. E. Banks, J. C. Tatlow, *Organofluorine chemicals and their industrial applications*, Ellis Horwood for the Society of Chemical Industry; Distributed by Halsted Press, Chichester, Eng., New York, **1979**.
- [18] a) S. Altomonte, M. Zanda, *J. Fluor. Chem.* **2012**, *143*, 57–93; b) T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 8372–8423.
- [19] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130–1190.
- [20] W. B. Tolman (Hrsg.) *Activation of Small Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [21] C. N. Cornell, M. S. Sigman in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [22] A. S. Borovik, P. J. Zinn, M. K. Zart in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**.
- [23] a) M. Aresta in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**; b) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8662–8690.
- [24] W. Macyk, A. Franke, G. Stochel, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2437–2457.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie. Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, 4. Aufl., B. G. Teubner Verlag/GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden,

2005.

- [26] Die Grupper der Halogene in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), Walter de Gruyter, Berlin • New York, **2007**.
- [27] D. B. Harper, D. O'Hagan, *Nat. Prod. Rep.* **1994**, *11*, 123.
- [28] D. L. Zechel, S. P. Reid, O. Nashiru, C. Mayer, D. Stoll, D. L. Jakeman, Warren, R. Antony J., S. G. Withers, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4350–4351.
- [29] M. C. Walker, Chang, Michelle C Y, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6527–6536.
- [30] C. S. Neumann, D. G. Fujimori, C. T. Walsh, *Chem. Biol.* **2008**, *15*, 99–109.
- [31] C. Schaffrath, S. L. Cobb, D. O'Hagan, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4069–4071.
- [32] C. D. Cadicamo, J. Courtieu, H. Deng, A. Meddour, D. O'Hagan, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 685–690.
- [33] a) V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, B. V. Ioffe, *J. Atmos. Chem.* **1990**, *10*, 329–340; b) A. Jordan in *The Handbook of Environmental Chemistry* (Hrsg.: G. Gribble), Springer, Berlin, Heidelberg, **2003**; c) C. E. Reeves, W. T. Sturges, G. A. Sturrock, K. Preston, D. E. Oram, J. Schwander, R. Mulvaney, J.-M. Barnola, J. Chappellaz, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, *5*, 2055–2064; d) F. Tassi, F. Capecchiacci, L. Giannini, G. E. Vougioukalakis, O. Vaselli, *Environ. Pollut.* **2013**, *180*, 111–121; e) F. Tassi, S. Venturi, J. Cabassi, F. Capecchiacci, B. Nisi, O. Vaselli, *Appl. Geochem.* **2015**, *56*, 37–49; f) M. Frische, K. Garofalo, T. H. Hansteen, R. Borchers, J. Harnisch, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2006**, *13*, 406–413; g) D. A. Deeds, J. T. Kulongoski, J. Mühle, R. F. Weiss, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2015**, *412*, 163–172; h) H.-U. Schmincke, *Volcanism*, 1. Aufl., Springer, Berlin, **2004**;
- i) G. Menard, S. Moune, I. Vlastélic, F. Aguilera, S. Valade, M. Bontemps, R. González, *J. Volcanol. Geoth. Res.* **2014**, *287*, 51–67; j) D. A. Deeds, M. K. Vollmer, J. T. Kulongoski, B. R. Miller, J. Mühle, C. M. Harth, J. A. Izbicki, D. R. Hilton, R. F. Weiss, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2008**, *72*, 999–1013.
- [34] Die Gruppe der Chalkogene in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), Walter de Gruyter, Berlin • New York, **2007**.
- [35] a) F. Laermer, A. Schilp, **1992**, Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silizium, Deutsches Patentamt, DE4241045C1; b) F. Laermer, A. Schilp, **1997**, Verfahren zu anisotropen Ätzen von Silizium, Deutsches Patentamt, DE19736370A1; c) F. Laermer, A. Schilp, **1998**, Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silizium, Deutsches Patentamt, DE19826382A1.
- [36] K. G. Mothes, R. N. Schindler, *Ber. Bunsengesel. Phys. Chem.* **1971**, *75*, 938–945.
- [37] K. Seppelt, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1296–1306.
- [38] J. Emsley, E. Riedel, *Die Elemente*, 2. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1994**.
- [39] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [40] a) R. D. Harcourt, T. M. Klapötke, *J. Fluor. Chem.* **2003**, *123*, 5–20; b) R. D. Harcourt, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6610–6616.
- [41] H. Moissan, P. Lebeau, *C. R. Acad. Sci.* **1900**, *130*, 984–991.

- [42] H. C. Cowen, F. Riding, E. Warhurst, *J. Chem. Soc.* **1953**, 4168–4188.
- [43] G. C. Demitras, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1198–1199.
- [44] J. R. Case, F. Nyman, *Nature* **1962**, *193*, 473.
- [45] a) A. P. Hagen, D. L. Terrell, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1325–1326; b) A. P. Hagen, D. J. Jones, S. R. Ruttman, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, *36*, 1217–1219; c) A. P. Hagen, B. W. Callaway, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2825–2827; d) A. A. Opalovsky, E. U. Lobkov, *J. Fluor. Chem.* **1973**, *2*, 349–359.
- [46] L. Batt, F. R. Cruickshank, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 723–727.
- [47] M. Weidenbruch, A. Schäfer, R. Rankers, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 171–184.
- [48] a) Johnson, George R. A., J. L. Redpath, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 765–766; b) J. T. Sears, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1143–1146; c) M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 482–486; d) M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 479–481; e) R. A. Lee, D. A. Armstrong, *Nature* **1963**, *200*, 552–553; f) J. D. Chen, D. A. Armstrong, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 2310–2315; g) K. D. Asmus, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4285–4289.
- [49] D. K. Padma, Vasudeva Murthy, A. R., W. Becher, J. Massonne, *J. Fluor. Chem.* **1972**, *2*, 113–114.
- [50] P. Kirsch, G. V. Rösenthaller, D. Sevenard, A. Kolomeitsev, DE10321112A1, **2002**.
- [51] N. Shigeyoshi, S. Hideyoshi, JP2009292749A, **2009**.
- [52] a) R. Basta, B. G. Harvey, A. M. Arif, R. D. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11924–11925; b) B. G. Harvey, A. M. Arif, A. Glöckner, R. D. Ernst, *Organometallics* **2007**, *26*, 2872–2879.
- [53] Die Stickstoffgruppe („Pentete“) in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), Walter de Gruyter, Berlin • New York, **2007**.
- [54] F. Blanco, I. Alkorta, I. Rozas, M. Solimannejad, J. Elguero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 674–683.
- [55] D. C. Ghosh, J. Jana, S. Bhattacharyya, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *87*, 111–134.
- [56] P. Antonioti, S. Borocci, F. Grandinetti, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 1125–1130.
- [57] a) J. J. Fisher, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7599–7604; b) F. Grandinetti, J. Hrusak, D. Schroeder, S. Karrass, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2806–2810.
- [58] F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *J. Mol. Struct.* **2001**, *574*, 185–193.
- [59] a) F. Grandinetti, P. Cecchi, V. Vinciguerra, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *281*, 431–437; b) T. B. McMahon, T. Heinis, G. Nicol, J. K. Hovey, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7591–7598.
- [60] a) F. Grandinetti, V. Vinciguerra, *Int. J. Mass Spectrom.* **2002**, *216*, 285–299; b) K. Hiraoka, M. Nasu, S. Fujimaki, S. Yamabe, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15822–15829.
- [61] a) Chandrakumar, K. R. S., S. Pal, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11775–11781; b) De la Luz

- Rojas, Olivia, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2902–2913; c) T. A. Ford, D. Steele, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19336–19343; d) M. Sana, G. Leroy, C. Wilante, *Organometallics* **1992**, *11*, 781–787; e) A. Skancke, P. N. Skancke, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15079–15082.
- [62] A. D. Craig, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1628–1633.
- [63] A. Boutalib, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2106–2109.
- [64] R. Lascola, R. Withnall, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2145–2149.
- [65] E. A. Piocos, B. S. Ault, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7589–7593.
- [66] T. M. Klapötke, *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 679–687.
- [67] O. Ruff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *197*, 273–286.
- [68] O. Ruff, J. Fischer, F. Luft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *172*, 417–425.
- [69] C. B. Colburn, A. Kennedy, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5004.
- [70] a) A. Kennedy, C. B. Colburn, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1892; b) A. V. Pankratov, *Russ. Chem. Rev.* **1963**, *32*, 157–165; c) J. J. Kaufman, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 759; d) S. S. Ramalho, W. F. da Cunha, A. F. Albernaz, P. H. O. Neto, G. Magela e Silva, R. Gargano, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3244.
- [71] O. Glemser, U. Biermann, J. Knaak, A. Haas, *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 446–450.
- [72] A. Kennedy, C. B. Colburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2906–2907.
- [73] a) J. W. Frazer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1959**, *11*, 166–167; b) R. D. Dresdner, F. N. Tlumac, J. A. Young, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1960**, *14*, 299–301.
- [74] O. Glemser, J. Wegener, R. Mews, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2474–2483.
- [75] a) X. Niu, L. Sun, Y. Wang, H. Wu, X. Xu, *J. Nat. Gas Chem.* **2010**, *19*, 463–467; b) X. Xu, L. Sun, Y. Wang, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 418–422.
- [76] O. Glemser, U. Biermann, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 1184–1192.
- [77] O. Glemser, U. Biermann, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2484–2490.
- [78] A. Tasaka, O. Glemser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 163–175.
- [79] a) E. I. Du Pont de Nemours, GB895943A, **1962**; b) o. V., *Chem. Eng. News* **1960**, *38*, 85.
- [80] K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6136–6137.
- [81] K. O. Christe, R. D. Wilson, I. B. Goldberg, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 2572–2577.
- [82] a) K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 83–86; b) J. P. Guertin, K. O. Christe, A. E. Pavlath, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1921–1924; c) W. Tolberg, R. Rewick, R. Stringham, M. Hill, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 79–82; d) I. Tornieporth-Oetting, T. Klapötke, *Comments Inorg. Chem.* **1994**, *15*, 137–169.
- [83] G. A. Olah, N. Hartz, G. Rasul, Q. Wang, Prakash, G. K. Surya, J. Casanova, K. O. Christe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5671–5673.
- [84] U. Biermann, O. Glemser, J. Knaak, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3789–3794.
- [85] T. Takagi, M. Tamura, M. Shibakami, H.-d. Quan, A. Sekiya, *J. Fluor. Chem.* **2000**, *101*, 15–

- 17.
- [86] R. K. Belter, *J. Fluor. Chem.* **2011**, 132, 318–322.
- [87] R. K. Belter, *J. Fluor. Chem.* **2011**, 132, 961–964.
- [88] R. K. Belter, *J. Fluor. Chem.* **2012**, 137, 73–76.
- [89] R. K. Belter, M. S. Sweval, Y. Iikubo, *J. Fluor. Chem.* **2006**, 127, 816–820.
- [90] P. R. Barreto, A. F. Vilela, R. Gargano, S. S. Ramalho, L. R. Salviano, *J. Mol. Struct.* **2006**, 769, 201–205.
- [91] Y.-C. Tsai, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 722–758.
- [92] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3031–3066.
- [93] M. Budzelaar, Peter H., van Oort, A. Bart, A. G. Orpen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1485–1494.
- [94] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2637.
- [95] a) C. Jørgensen, *Coord. Chem. Rev.* **1966**, 1, 164–178; b) P. J. Chirik, K. Wieghardt, *Science* **2010**, 327, 794–795; c) M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 275–288; d) W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9752–9765.
- [96] M. M. Khusniyarov, E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 1652–1655.
- [97] Khusniyarov, Marat M., E. Bill, T. Weyhermüller, E. Bothe, K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1690–1693.
- [98] S. Yao, E. Bill, C. Milsmann, K. Wieghardt, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 7110–7113.
- [99] S. Yao, C. Herwig, Y. Xiong, A. Company, E. Bill, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, 49, 7054–7058.
- [100] a) S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 276–287; b) S. Kundu, E. Miceli, E. R. Farquhar, K. Ray, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4264–4267; c) G. Bai, D. W. Stephan, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 1888–1891; d) G. Bai, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 1856–1859.
- [101] S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli, I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao, E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill, P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess, C. Limberg, K. Ray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5622–5626.
- [102] S. Yao, M. Driess, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 276–287.
- [103] S. Yao, C. Herwig, Y. Xiong, A. Company, E. Bill, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 7208–7212.
- [104] A. Company, S. Yao, K. Ray, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9669–9675.
- [105] S. Kundu, F. F. Pfaff, E. Miceli, I. Zaharieva, C. Herwig, S. Yao, E. R. Farquhar, U. Kuhlmann, E. Bill, P. Hildebrandt, H. Dau, M. Driess, C. Limberg, K. Ray, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5732–5736.
- [106] E. Kogut, H. L. Wiencko, L. Zhang, D. E. Cordeau, T. H. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**,

- 127, 11248–11249.
- [107] J. Takaichi, Y. Morimoto, K. Ohkubo, C. Shimokawa, T. Hojo, S. Mori, H. Asahara, H. Sugimoto, N. Fujieda, N. Nishiwaki, S. Fukuzumi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6159–6169.
- [108] J. Takaichi, K. Ohkubo, H. Sugimoto, M. Nakano, D. Usa, H. Maekawa, N. Fujieda, N. Nishiwaki, S. Seki, S. Fukuzumi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 2438–2444.
- [109] F. L. Faraj, H. Khaledi, Y. Morimoto, S. Itoh, M. M. Olmstead, H. M. Ali, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5752–5759.
- [110] S. Gondzik, D. Bläser, C. Wölper, S. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 783, 92–95.
- [111] J. Moilanen, J. Borau-Garcia, R. Roesler, H. M. Tuononen, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8949–8951.
- [112] B. A. Jazdzewski, P. L. Holland, M. Pink, V. G. Young, Spencer, Douglas J. E., W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6097–6107.
- [113] S. Yokota, Y. Tachi, S. Itoh, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1342–1344.
- [114] C. E. Radzewich, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9384–9385.
- [115] a) U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6423–6424; b) M. L. Scheuermann, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 4749–4751; c) N. M. West, P. S. White, J. L. Templeton, J. F. Nixon, *Organometallics* **2009**, 28, 1425–1434.
- [116] M. L. Scheuermann, A. T. Luedtke, S. K. Hanson, U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2013**, 32, 4752–4758.
- [117] a) H. W. Roesky, S. Singh, V. Jancik, V. Chandrasekhar, *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 969–981; b) C. J. Cramer, W. B. Tolman, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 601–608; c) D. W. Randall, S. D. George, P. L. Holland, B. Hedman, K. O. Hodgson, W. B. Tolman, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 11632–11648.
- [118] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 12621–12625.
- [119] B. Horn, S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, S. Mebs, R. Metzinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1169–1174.
- [120] R. Rudolph, B. Blom, S. Yao, F. Meier, E. Bill, M. van Gastel, N. Lindenmaier, M. Kaupp, M. Driess, *Organometallics* **2014**, 33, 3154–3162.
- [121] P. L. Holland, *Can. J. Chem.* **2005**, 83, 296–301.
- [122] a) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 298–307; b) S. K. Mandal, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **2012**, 45, 298–307.
- [123] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, 24, 5901–5908.
- [124] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, S. Mebs, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 12829–12833.
- [125] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, M. Feist, S. Mebs, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8243–8245.

- [126] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10923–10925.
- [127] B. Horn, C. Limberg, C. Herwig, B. Braun, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 6867–6874.
- [128] C. Köthe, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 5296–5303.
- [129] C. Köthe, C. Limberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 641, 18–30.
- [130] C. Köthe, R. Metzinger, C. Herwig, C. Limberg, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 9740–9747.
- [131] C. Köthe, R. Metzinger, C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 3937–3942.
- [132] S. Pfirrmann, C. Limberg, B. Ziemer, *Dalton Trans.* **2008**, 6689–6691.
- [133] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stösser, B. Ziemer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 3357–3361.
- [134] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, R. Stößer, B. Ziemer, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3407–3411.
- [135] S. Pfirrmann, C. Limberg, E. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 312–316.
- [136] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill, R. Stösser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 13684–13691.
- [137] S. Pfirrmann, S. Yao, B. Ziemer, R. Stösser, M. Driess, C. Limberg, *Organometallics* **2009**, 28, 6855–6860.
- [138] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, 48, 8107–8110.
- [139] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8251–8254.
- [140] S. Yao, Y. Xiong, C. Milsman, E. Bill, S. Pfirrmann, C. Limberg, M. Driess, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 436–439.
- [141] J. M. Smith, R. J. Lachicotte, K. A. Pittard, T. R. Cundari, G. Lukat-Rodgers, K. R. Rodgers, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9222–9223.
- [142] S. A. Stoian, J. Vela, J. M. Smith, A. R. Sadique, P. L. Holland, E. Münck, E. L. Bominaar, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10181–10192.
- [143] J. M. Smith, A. R. Sadique, T. R. Cundari, K. R. Rodgers, G. Lukat-Rodgers, R. J. Lachicotte, C. J. Flaschenriem, J. Vela, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 756–769.
- [144] Y. Yu, J. M. Smith, C. J. Flaschenriem, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5742–5751.
- [145] K. P. Chiang, S. M. Bellows, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Chem. Sci.* **2014**, 5, 267–247.
- [146] K. P. Chiang, P. M. Barrett, F. Ding, J. M. Smith, S. Kingsley, W. W. Brennessel, M. M. Clark, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 5106–5116.
- [147] P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 905–914.
- [148] P. L. Holland, *Understanding the Mechanism of Nitrogen Fixation Using Low-Coordinate Iron Complexes*, **2012**, Vortrag an der Humboldt-Universität zu Berlin am 9.5.2012.
- [149] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 955–962.
- [150] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Science* **2011**, 334, 780–783.

- [151] T. M. Figg, P. L. Holland, T. R. Cundari, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7546–7550.
- [152] K. C. MacLeod, P. L. Holland, *Nature Chem.* **2013**, *5*, 559–565.
- [153] K. C. MacLeod, D. J. Vinyard, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10226–10229.
- [154] K. Grubel, W. W. Brennessel, B. Q. Mercado, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16807–16816.
- [155] S. G. McGeachin, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 1903–1912.
- [156] J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408–1416.
- [157] a) R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty in *Progress in Inorganic Chemistry* (Hrsg.: F. A. Cotton), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **1966**; b) N. M. Tsybina, V. G. Vinokurov, T. V. Protopopova, A. P. Skoldinov, *J. Gen. Chem., USSR* **1966**, *36*, 1383; c) P. Richards, G. A. Webb, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 3459–3464; d) R. Knorr, A. Weiß, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 2104–2115; e) C. L. Honeybourne, G. A. Webb, *Mol. Phys.* **1969**, *17*, 17–31; f) C. L. Honeybourne, G. A. Webb, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 426–428.
- [158] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514–1516.
- [159] E. Kogut, A. Zeller, T. H. Warren, T. Strassner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11984–11994.
- [160] O. S. Trofymchuk, D. V. Gutsulyak, C. Quintero, M. Parvez, C. G. Daniliuc, W. E. Piers, R. S. Rojas, *Organometallics* **2013**, *32*, 7323–7333.
- [161] H. L. Wiencko, E. Kogut, T. H. Warren, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *345*, 199–208.
- [162] J. Zhang, Z. Ke, F. Bao, J. Long, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *249*, 31–39.
- [163] Y. Li, L. Jiang, L. Wang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 181–186.
- [164] N. A. Eckert, E. M. Bones, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1720–1725.
- [165] P. L. Holland, T. R. Cundari, L. L. Perez, N. A. Eckert, R. J. Lachicotte, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14416–14424.
- [166] C. Köthe, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2015**.
- [167] B. Horn, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2014**.
- [168] S. Pfirrmann, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2010**.
- [169] N. A. Eckert, A. Dinescu, T. R. Cundari, P. L. Holland, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7702–7704.
- [170] H. Fan, D. Adhikari, A. A. Saleh, R. L. Clark, F. J. Zuno-Cruz, G. Sanchez Cabrera, J. C. Huffman, M. Pink, D. J. Mindiola, M.-H. Baik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17351–17361.
- [171] a) S. C. Pui, T. H. Warren, *Organometallics* **2003**, *22*, 3974–3976; b) M. M. Melzer, S. Jarchow-Choy, E. Kogut, T. H. Warren, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10187–10189.
- [172] G. Bai, P. Wei, A. K. Das, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2006**, 1141–1146.
- [173] J. Hohenberger, K. Ray, K. Meyer, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 720.
- [174] S. Yao, C. Milsman, E. Bill, K. Wiegardt, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13536–

- 13537.
- [175] S. Yao, Y. Xiong, X. Zhang, M. Schlangen, H. Schwarz, C. Milsman, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 4551–4554.
- [176] Y. Xiong, S. Yao, E. Bill, M. Driess, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7522–7524.
- [177] in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Hrsg.: A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg), Walter de Gruyter, Berlin • New York, **2007**.
- [178] F. Heims, F. F. Pfaff, S.-L. Abram, E. R. Farquhar, M. Bruschi, C. Greco, K. Ray, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 582–585.
- [179] B. D. Stubbett, P. L. Holland, D. Adhikari, D. J. Mindiola in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: T. B. Rauchfuss), John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2010**.
- [180] L. Que, *Physical methods in bioinorganic chemistry. Spectroscopy and magnetism*, University Science Books, Sausalito, Calif., **2000**.
- [181] J. Falkenhagen, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2014**.
- [182] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 651–669.
- [183] S. F. McWilliams, P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2015**.
- [184] J. Zhang, H. Gao, Z. Ke, F. Bao, F. Zhu, Q. Wu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *231*, 27–34.
- [185] H. Gao, W. Guo, F. Bao, G. Gui, J. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, *Organometallics* **2004**, *23*, 6273–6280.
- [186] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [187] a) R. T. Lagemann, E. A. Jones, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 534; b) V. Boudon, L. Manceron, F. Kwabia Tchana, M. Loëte, L. Lago, P. Roy, *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, *16*, 1415–1423; c) C. Chapados, G. Birnbaum, *Infrared absorption of SF₆ from 32 to 3000 cm⁻¹ in the gaseous and liquid states*, **1988**.
- [188] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 632–637.
- [189] a) J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 1021; b) J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 980–981; c) S. Lincoln, S. L. Soong, S. A. Koch, M. Sato, J. E. Enemark, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1355–1359; d) T. Yoshida, T. Adachi, K. Matsumura, K. Baba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1621–1623; e) T. Yoshida, T. Adachi, K. Matsumura, K. Baba, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1730–1732; f) L. R. Avens, D. M. Barnhart, C. J. Burns, S. D. McKee, W. H. Smith, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4245–4254; g) S. C. Davies, D. L. Hughes, R. L. Richards, J. R. Sanders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 719–725; h) S. Delgado, P. J. Sanz Miguel, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9128–9130; i) J. E. McDonough, A. Mendiratta, J. J. Curley, G. C. Fortman, S. Fantasia, C. C. Cummins, E. V. Rybak-Akimova, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2133–2141; j) O. P. Lam, F.

- W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 1538; k) L. C. Yu, H. M. Peng, *Russ. J. Coord. Chem.* **2012**, 38, 392–395.
- [190] J. Cho, Van Heuvelen, Katherine M, Yap, Glenn P A, T. C. Brunold, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3931–3933.
- [191] M. M. Rodriguez, B. D. Stubbart, C. C. Scarborough, W. W. Brennessel, E. Bill, P. L. Holland, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 8247–8250.
- [192] M. M. Rodriguez, B. D. Stubbart, C. C. Scarborough, W. W. Brennessel, E. Bill, P. L. Holland, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8372–8375.
- [193] P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2750–2753.
- [194] P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2788–2791.
- [195] J. A. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 838.
- [196] N. J. Hartmann, G. Wu, T. W. Hayton, *Angew. Chem.* **2015**, 127, 15169–15172.
- [197] N. J. Hartmann, G. Wu, T. W. Hayton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, 54, 14956–14959.
- [198] D. A. Vicić, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4070–4071.
- [199] J. Vela, J. M. Smith, Y. Yu, N. A. Ketterer, C. J. Flaschenriem, R. J. Lachicotte, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 7857–7870.
- [200] a) K. Toriumi, T. Ito, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1981**, 37, 240–243; b) L. Cronin, C. L. Higgitt, R. Karch, R. N. Perutz, *Organometallics* **1997**, 16, 4920–4928; c) D. Breyer, J. Berger, T. Braun, S. Mebs, *J. Fluor. Chem.* **2012**, 143, 263–271; d) T. Schaub, P. Fischer, A. Steffen, T. Braun, U. Radius, A. Mix, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9304–9317.
- [201] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3006–3007.
- [202] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8617–8636.
- [203] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [204] G. A. Jeffrey, W. Saenger, *Hydrogen bonding in biological structures*, Springer Science & Business Media, **2012**.
- [205] a) K. Ding, T. R. Dugan, W. W. Brennessel, E. Bill, P. L. Holland, *Organometallics* **2009**, 28, 6650–6656; b) T. R. Dugan, J. M. Goldberg, W. W. Brennessel, P. L. Holland, *Organometallics* **2012**, 31, 1349–1360.
- [206] W. Gombler, J. Schaebs, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2697–2698.
- [207] a) J. W. Emsley, L. Phillips, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1971**, 7, 1–520; b) J. M. Miller, J. H. Clark, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1318.
- [208] V. A. Soloshonok (Hrsg.) *Fluorine-Containing Synthons. ACS Symposium Series 911*, American Chemical Society, Washington, **2005**.
- [209] J. Bittner, J. Fuchs, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 557, 182–190.
- [210] L. Zámostná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2745–2749.

- [211] L. Zámostná, T. Braun, B. Braun, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2783–2787.
- [212] L. Zámostná, T. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *127*, 10798–10802.
- [213] L. Zámostná, T. Braun, *Angew. Chem.* **2015**, *54*, 10652–10656.
- [214] G. L. Smith, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7714–7728.
- [215] R. K. Harris, R. E. Wasylshen, *Encyclopedia of NMR*, John Wiley & Sons, Chichester, West Sussex, **2012**.
- [216] U. E. Frank, W. Hüttner, *Chem. Phys.* **1991**, *152*, 261–279.
- [217] a) H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 675–683; b) H. Basch, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *252*, 265–279; c) O. P. Charkin, A. V. Makarov, N. M. Klimenko, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2009**, *54*, 1424–1432; d) H. J. Emeléus, J. M. Shreeve, R. D. Verma, *Adv. Inorg. Chem.* **1989**, *33*, 139–196.
- [218] J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1757–1761.
- [219] A. J. Rosenthal, M. Devillard, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 9330–9334.
- [220] A. J. Rosenthal, M. Devillard, K. Miqueu, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 9198–9202.
- [221] M. Canle L., W. Clegg, I. Demirtas, M. R. J. Elsegood, H. Maskill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 85–92.
- [222] W. Beck, K. Suenkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405–1421.
- [223] M. R. Rosenthal, *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 331.
- [224] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [225] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [226] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116–2142.
- [227] S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421–6429.
- [228] E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 1300.
- [229] a) M. H. Al-Afyouni, E. Suturina, S. Pathak, M. Atanasov, E. Bill, D. E. DeRosha, W. W. Brennessel, F. Neese, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**; b) T. R. Dugan, X. Sun, E. V. Rybak-Akimova, O. Olatunji-Ojo, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12418–12421.
- [230] a) Q. Wang, D.-Q. Wang, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, m298; b) D. Tian, Y. Pang, Y.-H. Zhou, L. Guan, H. Zhang, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, *13*, 957–966; c) M. D. Santana, R. García-Bueno, G. García, J. Pérez, L. García, M. Monge, A. Laguna, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1797–1806; d) S. S. Massoud, M. Spell, C. C. Ledet, T. Junk, R. Herchel, R. C. Fischer, Z. Trávníček, F. A. Mautner, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 2110–2121; e) H.-Q. Liu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m2575; f) F.-X. Liu, C. Marchal-Roch, D. Dambournet, A. Acker, J. Marrot, F. Sécheresse, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2191–2198; g) J. Hu, L. Huang, X. Yao, L. Qin, Y. Li, Z. Guo, H. Zheng, Z. Xue, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2404–2414; h) M.-L. Ho, Y.-A. Chen, T.-C. Chen, P.-J. Chang, Y.-P.

- Y.-P. Yu, K.-Y. Cheng, C.-H. Shih, G.-H. Lee, H.-S. Sheu, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 2592–2600; i) I. Brach, J. Rozière, B. Anselment, K. Peters, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1987**, 43, 458–460.
- [231] S. Zang, Y. Su, Y. Li, H. Zhu, Q. Meng, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2972–2978.
- [232] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.
- [233] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 831–847.
- [234] J. O. Howell, R. M. Wightman, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 524–529.
- [235] a) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353–406; b) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 2630–2645; c) R. N. Perutz, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, 46, 2578–2592; d) L. Versluis, T. Ziegler, *Organometallics* **1990**, 9, 2985–2992; e) R. Waterman, *Organometallics* **2013**, 32, 7249–7263; f) Z. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2280–2291; g) D. Balcells, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 749–823; h) H. Kuniyasu, A. Sanagawa, D. Nakane, T. Iwasaki, N. Kambe, K. Bobuatong, Y. Lu, M. Ehara, *Organometallics* **2013**, 32, 2026–2032; i) A. Sanagawa, H. Kuniyasu, T. Iwasaki, N. Kambe, K. Bobuatong, M. Ehara, *Chem. Lett.* **2013**, 42, 831–832.
- [236] a) A. A. Cant, R. Bhalla, S. L. Pimlott, A. Sutherland, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 3993; b) T. D. Sheppard, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 1043–1052.
- [237] H. Kuniyasu, A. Sanagawa, T. Nakajima, T. Iwasaki, N. Kambe, K. Bobuatong, M. Ehara, *J. Organomet. Chem.* **2014**, 769, 34–37.
- [238] R. B. Lansing, K. I. Goldberg, R. A. Kemp, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 8950–8958.
- [239] C.-C. Cheng, S. E. Rokita, C. J. Burrows, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 290–292.
- [240] D. Chen, R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1396–1402.
- [241] E. Kimura, R. Machida, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 5497–5505.
- [242] a) K. Fujita, R. Schenker, W. Gu, T. C. Brunold, S. P. Cramer, C. G. Riordan, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3324–3326; b) M. P. Lanci, D. W. Brinkley, K. L. Stone, V. V. Smirnov, J. P. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 7273–7276; c) S. Otsuka, A. Nakamura, Y. Tatsuno, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6994–6999.
- [243] M. T. Kieber-Emmons, J. Annaraj, M. S. Seo, Van Heuvelen, Katherine M, T. Tosha, T. Kitagawa, T. C. Brunold, W. Nam, C. G. Riordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14230–14231.
- [244] M. T. Kieber-Emmons, C. G. Riordan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 618–625.
- [245] D. Nakane, S.-i. Kuwasako, M. Tsuge, M. Kubo, Y. Funahashi, T. Ozawa, T. Ogura, H. Masuda, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2142–2144.
- [246] C. A. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, 54, 4880–4884.
- [247] J. Cho, R. Sarangi, J. Annaraj, S. Y. Kim, M. Kubo, T. Ogura, E. I. Solomon, W. Nam, *Nature Chem.* **2009**, 1, 568–572.

- [248] J. Cho, H. Y. Kang, L. V. Liu, R. Sarangi, E. I. Solomon, W. Nam, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1502–1508.
- [249] M. T. Kieber-Emmons, R. Schenker, Yap, Glenn P. A., T. C. Brunold, C. G. Riordan, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6884–6886.
- [250] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, J. Iqbal, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2329–2363.
- [251] a) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, M. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 3300–3303; b) K. Shiren, S. Ogo, S. Fujinami, H. Hayashi, M. Suzuki, A. Uehara, Y. Watanabe, Y. Moro-oka, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 254–262; c) J. Nakazawa, S. Terada, M. Yamada, S. Hikichi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6010–6013; d) T. Nagataki, K. Ishii, Y. Tachi, S. Itoh, *Dalton Trans.* **2007**, 1120–1128; e) S. Hikichi, K. Hanaue, T. Fujimura, H. Okuda, J. Nakazawa, Y. Ohzu, C. Kobayashi, M. Akita, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 3346–3356; f) J. Cho, H. Furutachi, S. Fujinami, T. Tosha, H. Ohtsu, O. Ikeda, A. Suzuki, M. Nomura, T. Uruga, H. Tanida, T. Kawai, K. Tanaka, T. Kitagawa, M. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2873–2885; g) T. Corona, F. F. Pfaff, F. Acuña-Parés, A. Draksharapu, C. J. Whiteoak, V. Martin-Diaconescu, J. Lloret-Fillol, W. R. Browne, K. Ray, A. Company, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15029–15038; h) F. F. Pfaff, F. Heims, S. Kundu, S. Mebs, K. Ray, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3730–3732; i) X. Solans-Monfort, J. L. G. Fierro, L. Hermosilla, C. Sieiro, M. Sodupe, R. Mas-Balleste, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6868–6876; j) E. J. Brown, A.-K. Duhme-Klair, M. I. Elliott, J. E. Thomas-Oates, P. L. Timmins, P. H. Walton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 1392–1395.
- [252] S. Hikichi, H. Okuda, Y. Ohzu, M. Akita, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 188–191.
- [253] M. Sankaralingam, M. Balamurugan, M. Palaniandavar, P. Vadivelu, C. H. Suresh, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11346–11361.
- [254] Y. Aihara, N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 898–901.
- [255] K. Ray, F. Heims, F. F. Pfaff, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3784–3807.
- [256] K. Ray, F. F. Pfaff, B. Wang, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13942–13958.
- [257] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, *509*, 299–309.
- [258] ~~2011, 76, 2277–2281~~ ~~2011, 76, 2277–2281~~ M. C. Alvarez de Cienfuegos, Luis, A. J. Mota, J. Justicia, R. Robles, *J. Org. Chem.*
- [259] Marwitz, Adam J V, J. T. Jenkins, L. N. Zakharov, S.-Y. Liu, *Organometallics* **2011**, *30*, 52–54.
- [260] a) R. K. Pachauri, L. Meyer, G. Blanco, M. Eby, J. Edmonds, M. Fleurbaey, R. Gerlagh, S. Kartha, H. Kunreuther, J. Rogelj, M. Schaeffer, J. Sedláček, R. Sims, D. Ürge-Vorsatz, D. Victor, G. Yohe (Hrsg.) *Climate Change 2014: Synthesis Report*, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2014**; b) L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 189b; c) A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 371–380.

- [261] W. B. Tolman, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1034–1041.
- [262] K. Severin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6375–6386.
- [263] W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 1018–1024.
- [264] A. V. Leont'ev, O. A. Fomicheva, M. V. Proskurnina, N. S. Zefirov, *Russ. Chem. Rev.* **2001**, *70*, 91–104.
- [265] a) P. T. Matsunaga, J. C. Mavropoulos, G. L. Hillhouse, *Polyhedron* **1995**, *14*, 175–185; b) P. T. Matsunaga, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2075–2077; c) K. Koo, G. L. Hillhouse, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1995**, *14*, 456–460; d) K. Koo, G. L. Hillhouse, *Organometallics* **1998**, *17*, 2924–2925; e) N. D. Harrold, R. Waterman, G. L. Hillhouse, T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12872–12873.
- [266] T. Yamada, K. Suzuki, K. Hashimoto, T. Ikeno, *Chem. Lett.* **1999**, 1043–1044.
- [267] J. W. Moore, R. G. Pearson, A. A. Frost, *Kinetics and mechanism*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1981**.
- [268] R. F. Childers, Vander Zyl, K. G., D. A. House, R. G. Hughes, C. S. Garner, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 749–754.
- [269] J. R. Winkler, H. B. Gray in *Structure and Bonding* (Hrsg.: D. M. P. Mingos, P. Day, J. P. Dahl), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [270] S. K. Upadhyay, *Chemical kinetics and reaction dynamics*, Springer, Anamaya, New York, New Delhi, India, **2006**.
- [271] D. M. P. Mingos, P. Day, J. P. Dahl (Hrsg.) *Structure and Bonding*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2012**.
- [272] G. R. Fulmer, Miller, Alexander J. M., N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [273] F. F. Pfaff, *Dissertation*, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2015**.
- [274] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations of crystallography* **2008**, *64*, 112–122.
- [275] Y. Ding, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, P. P. Power, *Organometallics* **2001**, *20*, 1190–1194.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

3M	Minnesota Mining and Manufacturing Corp.
Ac	Acetyl
AM	Alkalimetall
AMX	Alkalimetallhalogenid
aq	aqua, Wasser
Äq	Äquivalent(e)
Ar	Aryl, aromatischer Rest
Ar ^F	3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
br	breit (als Präfix, NMR)
Bu	Butyl
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett (NMR)
d	Tag
D	neutraler Elektronenpaardonator, Co-Ligand
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts
DHA	Dihydroanthrazen
DIBAL	Di- <i>iso</i> -butylammoniumhydrid
dipp	2,6-Di- <i>iso</i> -Propylphenyl
dmap	Dimethylaminopyridin
dme	1,2-Dimethoxyethan
dmp	2,6-Dimethylphenyl
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)-ethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DPH	Diphenylhydrazin
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
DRIE	Deep reactive ion etching, Reaktives Ionentiefenätzen
DTBP	2,6-Di- <i>tert</i> -butylphenol

EA	Elementaranalyse
EDX	Energy dispersive x-ray spectroscopy
eq	Äquivalent(e)
ESI	Electrospray ionization
ESR	Elektronenspinresonanz
Et	Ethyl
et al.	et alii, und andere
Et ₂ O	Diethylether
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure
FT-Gase	(teil-)fluorierte Treibhausgase
gasf.	gasförmig
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
gel.	gelöst
h	Stunde
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change, oftmals als Weltklimarat bezeichnet
<i>i</i> Pr	iso-Propyl
IR	Infrarot
K	Katalysator
L	Ligand
LA	Lewis-Säure
LB	Lewis-Base
LIFDI	Liquid injection field desorption ionization
L^{Me}	$\text{CH}(\text{CMeNMe})_2^-$
$L^{\text{Me}2}$	$\text{CH}(\text{CMeNdipp})_2^-$
$L^{\text{Me}6}$	$\text{CH}(\text{CMeNdmp})_2^-$
$L^{\text{Me}/}$	$\text{CMe}(\text{CMeNdmp})_2^-$
$L^{\text{Me}9}$	$\text{CMe}(\text{CMeNtmp})_2^-$
L^{MeAN}	N,N,N',N',N''-Pentamethyldipropylentriamin
L^{Ph}	$\text{CH}(\text{CHNPh})_2^-$
L^{tBu}	$\text{CH}(\text{CtBuNdipp})_2-$
L^{tBuO}	$\text{C}(\text{OO}^-)(\text{C}(\text{tBu})\text{Ndipp})_2$
m	Multiplett (NMR), mittel (IR)
M	Metall
<i>m</i> -	<i>meta</i> - (als Präfix)

MAO	Methylaluminoxan, ein bei Olefinpolymerisationen häufig eingesetzter Co-Katalysator
Me	Methyl
Min	Minute
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht bestimmt, nicht bestimmbar
n. ident.	nicht identifiziert
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Kernmagnetische Resonanz
<i>o</i> -	<i>ortho</i> - (als Präfix)
OTf	Triflatanion
<i>p</i> -	<i>para</i> - (als Präfix)
PFA	PFA = Perfluoralkoxypolymer, ein vollständig fluorierter Kunststoff, der aus Tetrafluorethylen und Perfluoralkoxyvinylethern hergestellt wird.
Ph	Phenyl
Ph	Phenyl
PhCHO	Benzaldehyd
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
Pr	Propyl
Py	Pyridin
R	Rest
RT	Raumtemperatur
s	strong (IR), Singulett (NMR), Sekunde
S	Substrat
sept	Septett
SKA	schwach koordinierendes Anion
t	Triplett (NMR)
TA	Thioanisol
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumhexafluorphosphat
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TES	Triethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
tmp	2,4,6-Trimethylphenyl
TMS	Tetramethylsilan
TMS-	Trimethylsilyl
Trt	Trityl

UHG	Ultra High Grade
vs	very strong (IR)
vw	very weak (I)
w	weak (IR)
XANES	X-ray absorption near edge structure

8.2 NMR-Spektren

8.2.1 ^1H -COSY-NMR-Spektrum von $[(\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**67**)

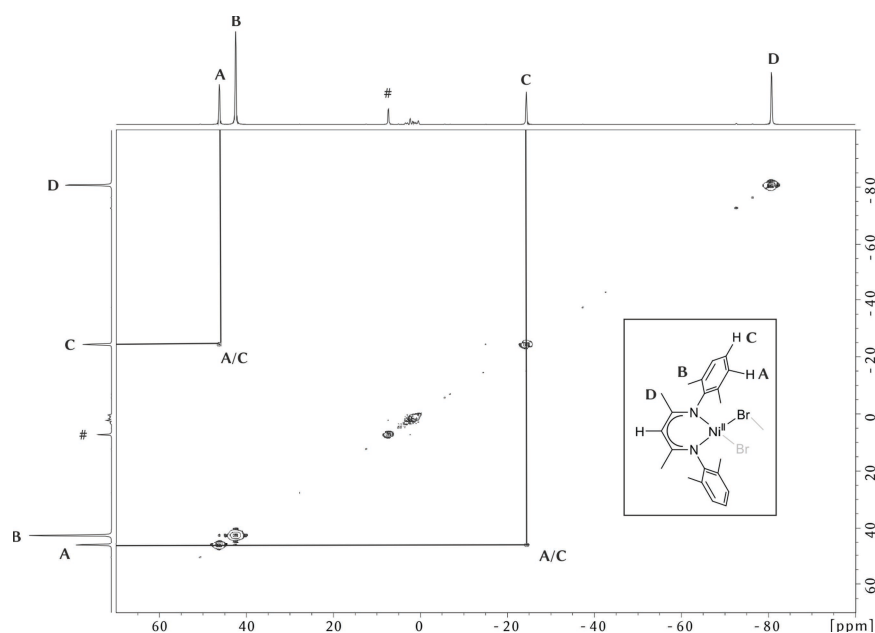


Abbildung 8.1 ^1H -COSY-NMR-Spektrum (300.1 MHz) einer Lösung von $[(\text{L}^{\text{Me6}}\text{Ni}^{\text{II}})_2(\mu\text{-Br})_2]$ (**67**) in Benzol- d_6 . Die mit **A-E** gekennzeichneten Signale stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden von **67** her. Das Lösemittelrestsignal ist mit # gekennzeichnet.

8.2.2 ^1H -NMR-Spektrum 10 Minuten nach Zugabe von vier Äquivalenten NF_3 zu **52**

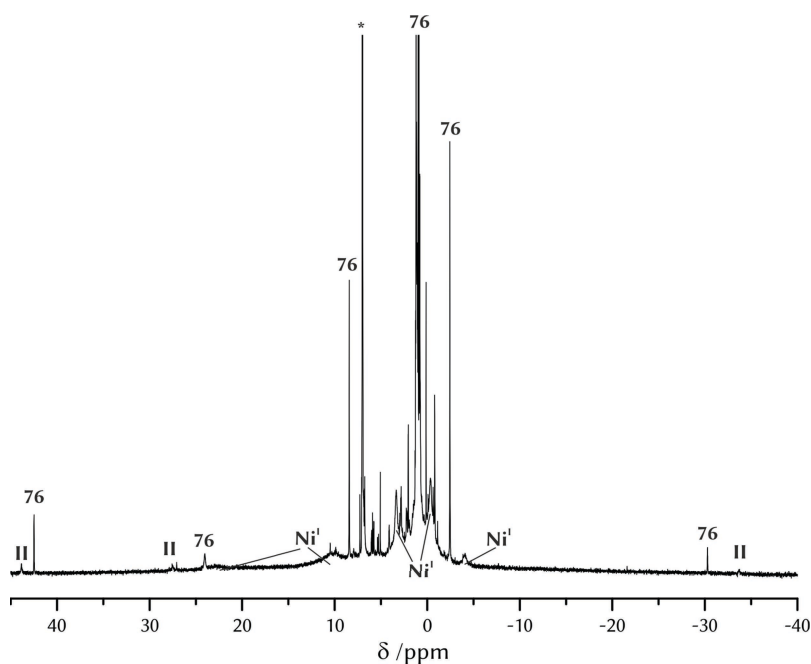


Abbildung 8.2 Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) 10 Minuten nach Zugabe von 4 Äquivalenten NF_3 zu **52** in Benzol- d_6 . Mit * ist das Restprotonensignal des Lösemittels, mit **II** Resonanzen eines nicht identifizierten paramagnetischen Nickel(II)-Komplexes und mit **Ni^I** breite Signale, die auf das Vorliegen von Nickel(I)-Verbindungen schließen lassen, gekennzeichnet.

8.2.3 ^{19}F -NMR-Spektrum 14 Stunden nach Zugabe von vier Äquivalenten NF_3 zu **52**

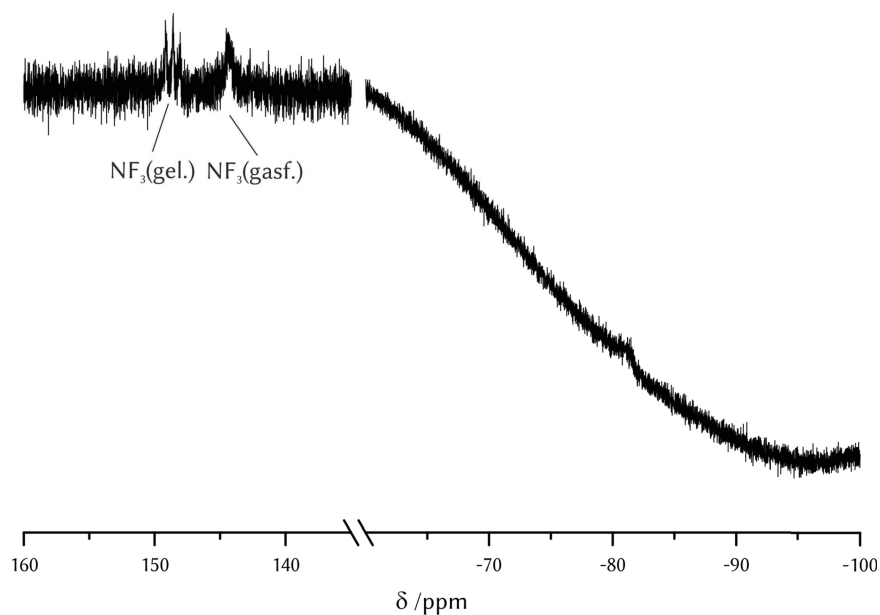


Abbildung 8.3 ^{19}F -NMR-Spektrum (282.4 MHz) 14 Stunden nach Zugabe von vier Äquivalenten NF_3 zu **52**.

8.2.4 ^1H -COSY-NMR-Spektrum von **94**

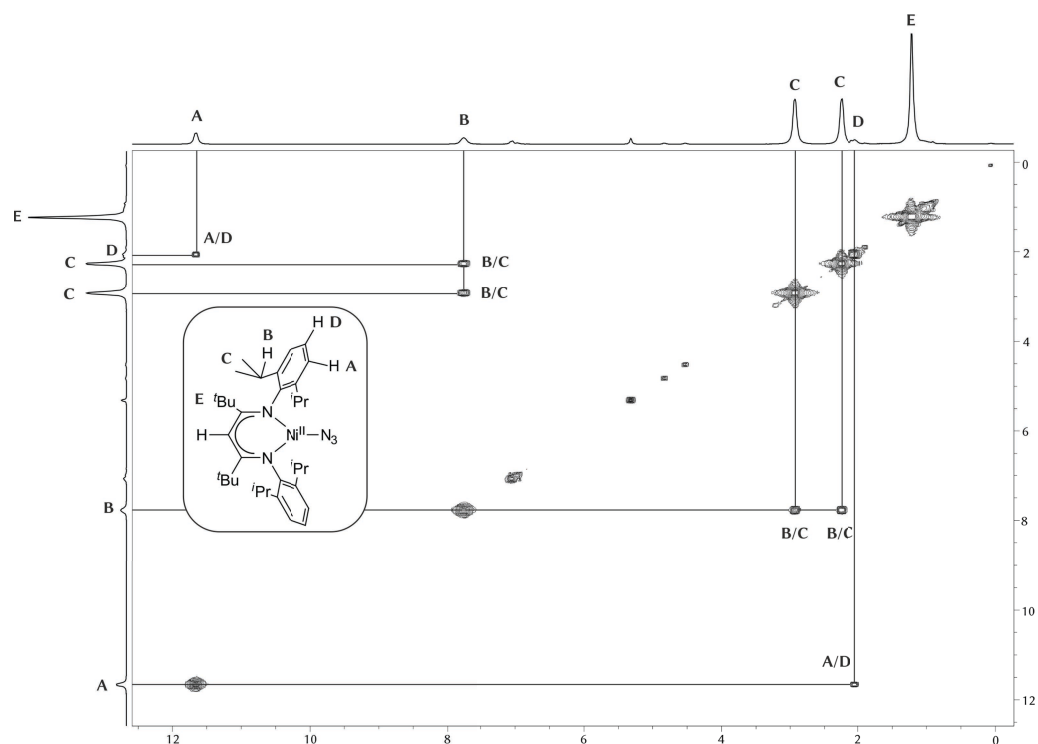


Abbildung 8.4 ^1H -COSY-NMR-Spektrum (300.1 MHz) von **94** in DCM-d_2 . Die mit A-E gekennzeichneten Signale stellen den Zusammenhang zu den Protonen des β -Diketiminatoliganden von **94** her.

8.2.5 ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion von 76 mit NF_3 nach fünf Tagen

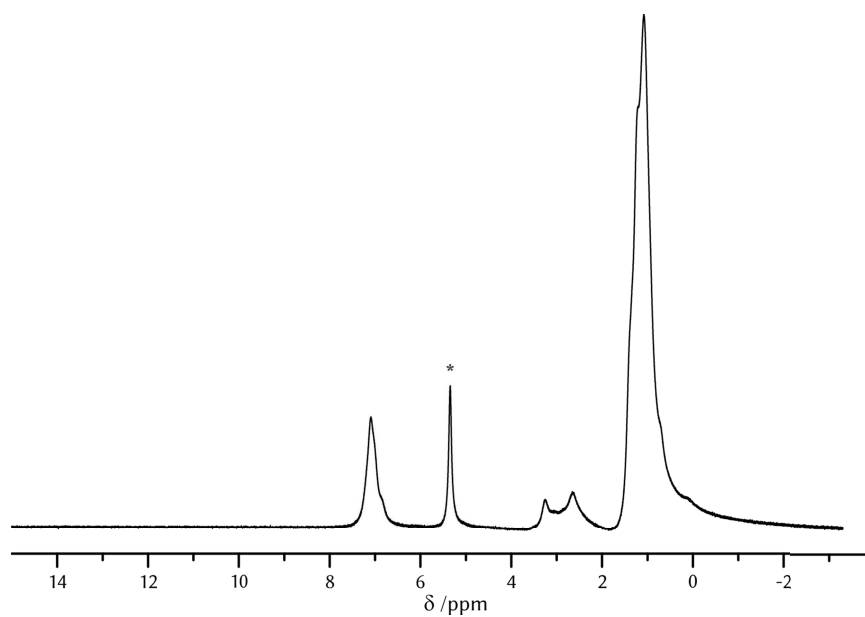


Abbildung 8.5 ^1H -NMR-Spektrum (300. MHz) der Reaktion von 76 und NF_3 in DCM-d_2 (*) nach fünf Tagen.

8.2.6 ^{19}F - NMR-Spektrum der Reaktion von 76 mit NF_3 nach fünf Tagen

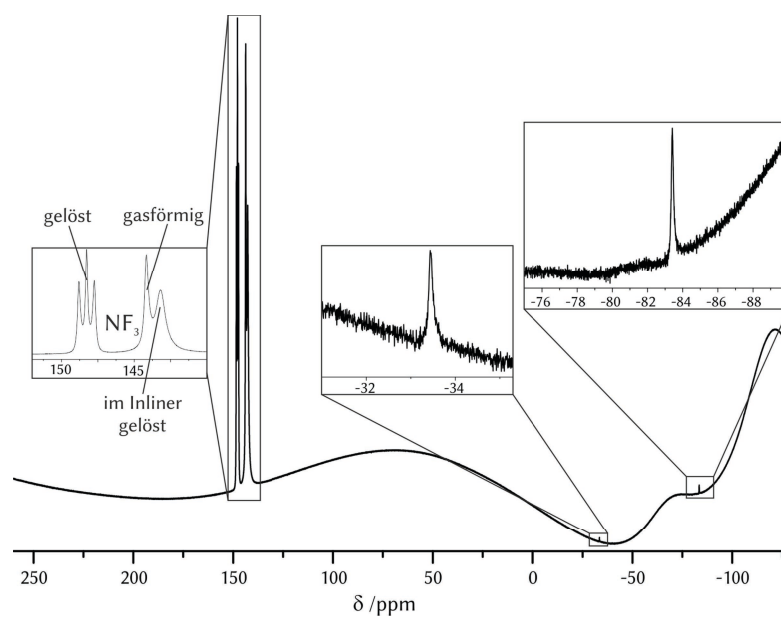


Abbildung 8.6 ^{19}F - NMR-Spektrum (282.4 MHz) der Reaktion von 76 und NF_3 in DCM-d_2 nach fünf Tagen.

8.2.7 ^1H -NMR-Spektroskopischer Verlauf der Reaktion von 55 mit *N,N*-Difluortriphenylmethyamin

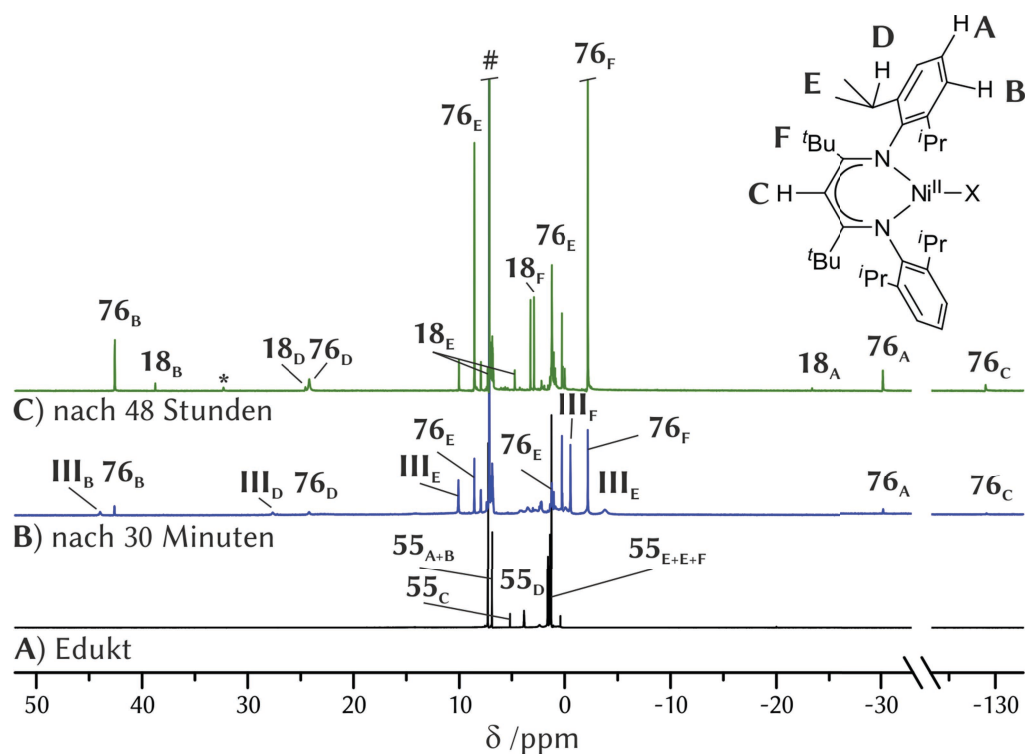


Abbildung 8.7 ^1H -NMR-spektroskopische Analyse (300.1 MHz) des Verlaufs der Reaktion von 55 mit TrtNF_2 . Die mit A-F gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Wasserstoffatomen des β -Diketiminatoliganden des jeweiligen Komplexes her. A) Spektrum des Eduktes 55. B) Nach 30 Minuten sind die Resonanzen von 76 und von einem nicht identifizierten Komplex III detektierbar. C) Nach 48 Stunden werden die Resonanzen von 76 und 18 beobachtet.

8.2.8 ^1H -NMR-Spektrum nach Reaktion einer Mischung von **102**, **106** und **104** mit 3 Äquivalenten THF

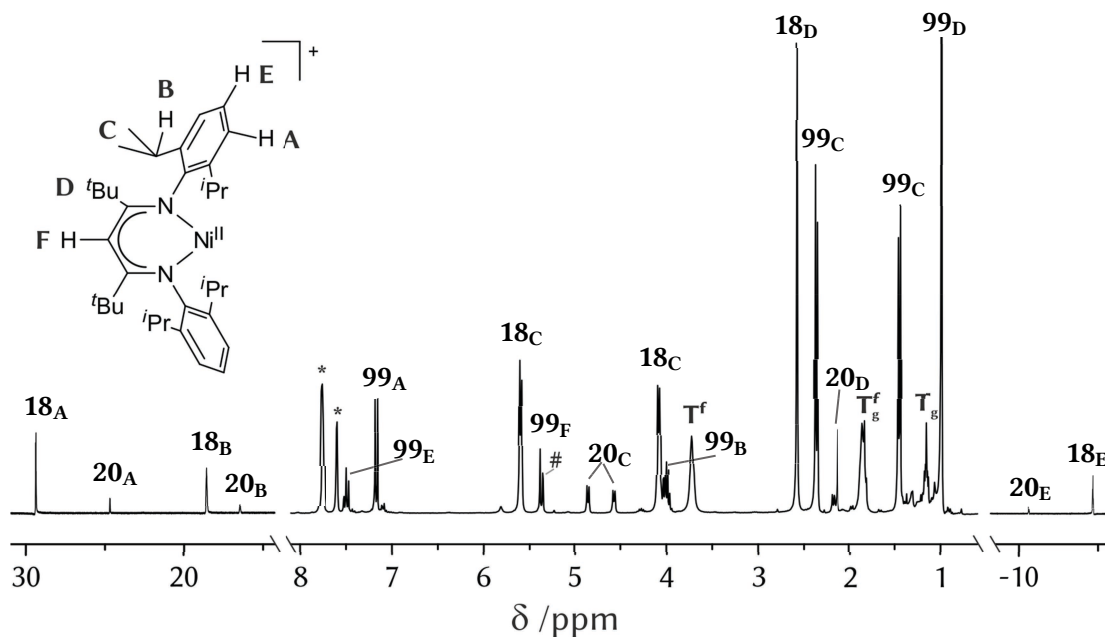


Abbildung 8.8 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) nach Zugabe eines leichten Überschusses THF (3 Äq) zu einer Mischung aus **102**, **106** und **104**, die während der Synthese aus **20** und $\text{Na}[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]$ über vier Stunden in Kontakt mit DCM waren. Es entstanden **18**, **20** und **99** in einem Verhältnis von 6:1:9. Die Bereiche zwischen 32 und 13 ppm sowie zwischen -8 und -17 ppm sind um den Faktor 8 vergrößert. Die mit A-F gekennzeichneten Protonenresonanzen stellen den Zusammenhang zu den Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden her. Mit * sind die Resonanzen des $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Ions, mit T^{f} die Resonanzen nicht gebundenen THFs, mit T^{g} die Resonanzen an **99** gebundenen THFs und mit # das Restprotonensignal des Lösemittels DCM-d_2 gekennzeichnet.

8.2.9 ^1H -NMR-Spektrum nach Reaktion von **104** mit 100 Äquivalenten THF

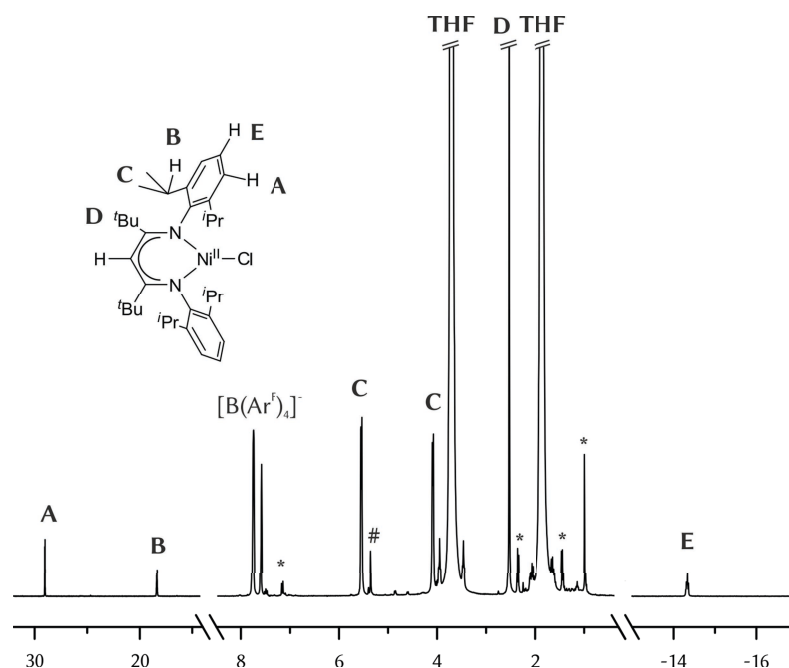


Abbildung 8.9 ^1H -NMR-Spektrum (300.1 MHz) nach Reaktion von **104** und 100 Äquivalenten THF. Produkt der Reaktion war **18**. Die mit A-E gekennzeichneten Resonanzen stellen den Zusammenhang zu den Protonengruppen des β -Diketiminatoliganden her. Die Resonanzen des $[\text{B}(\text{Ar}^{\text{F}})_4]^-$ -Anions und THF sind im Spektrum, die Resonanzen von einer Verunreinigung mit **97** sind mit * und das Restprotonensignal von DCM-d_2 mit # gekennzeichnet.

8.2.10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum nach Reaktion von Triphenylphosphan mit dem Rohprodukt der Reaktion von **104 mit Disauerstoff**

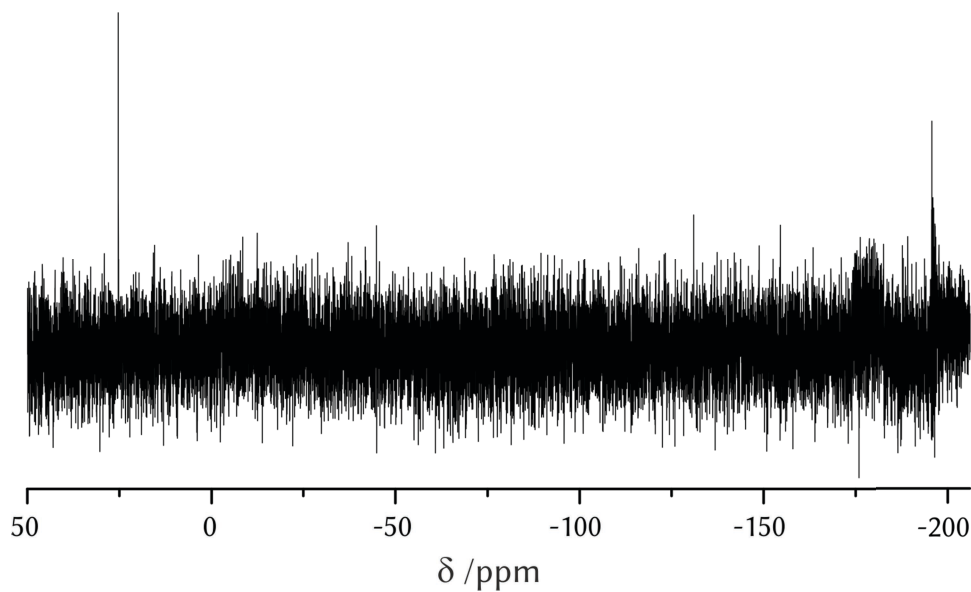


Abbildung 8.10 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (121.5 MHz) nach Reaktion von Triphenylphosphan und dem Rohprodukt der Reaktion von **104** und Disauerstoff in DCM-d_2 . Die Resonanz bei -25.5 ppm wurde OPPh_3 und die Resonanz bei -194 ppm nicht zugeordnet.

8.3 ESR-Spektren

8.3.1 ESR-Spektrum der Reaktion von 76 mit Triethylsilan in THF-d₈

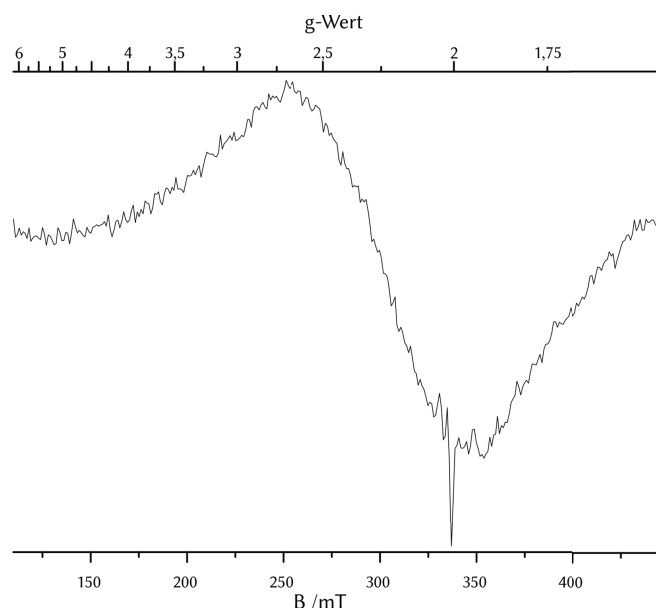


Abbildung 8.11 ESR-Spektrum der Reaktion von **76** und Triethylsilan in THF-d₈ nach 16 Stunden Reaktionszeit (77 K, 9.47 GHz).

8.3.2 ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF₃ nach 5 Sekunden

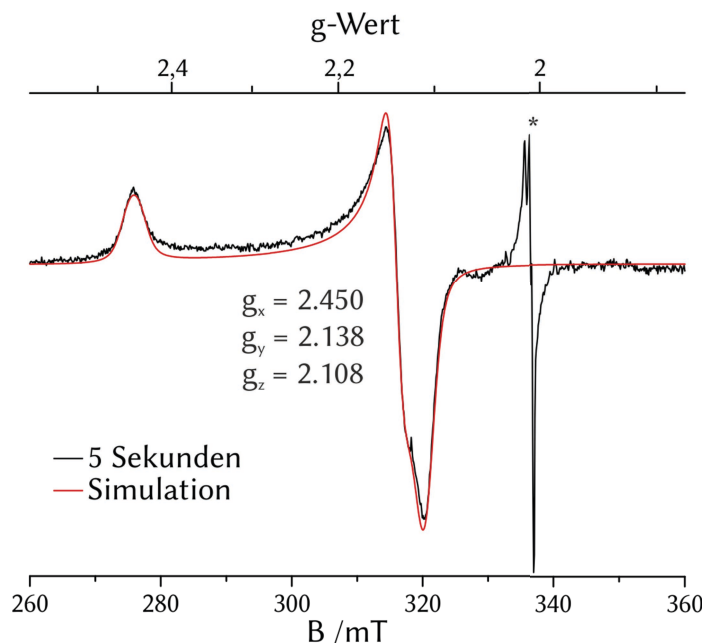


Abbildung 8.12 ESR-Spektrum (schwarz) und Simulation (rot) der Reaktion von **55** (0.82 mmol/L in Benzol) mit NF₃ nach 5 Sekunden (77 K, 9.45 GHz). Die g-Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt. Mit * ist eine Aufbau bedingte Verunreinigung gekennzeichnet, die womöglich mit einem Signal, das einem freien Radikal zugeordnet werden könnte, überlagert.

8.3.3 ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF_3 nach 10 Minuten

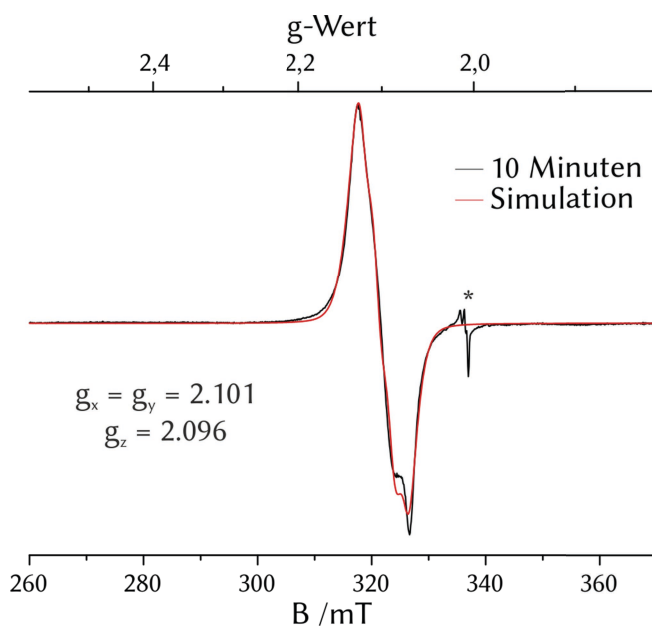


Abbildung 8.13 ESR-Spektrum (schwarz) und Simulation (rot) der Reaktion von **55** (0.82 mmol/L in Benzol) mit NF_3 nach 10 Minuten (77 K, 9.45 GHz). Die g -Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt. Mit * ist eine Aufbau bedingte Verunreinigung gekennzeichnet, die womöglich mit einem Signal, das einem freien Radikal zugeordnet werden könnte, überlagert.

8.3.4 ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 55 mit NF_3 nach 4 Stunden

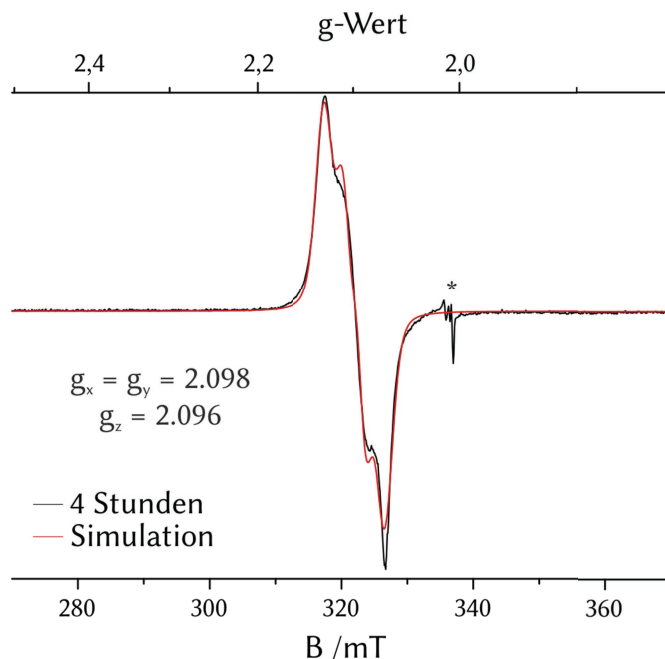


Abbildung 8.14 ESR-Spektrum (schwarz) und Simulation (rot) der Reaktion von 55 (0.82 mmol/L in Benzol) mit NF_3 nach vier Stunden (77 K, 9.45 GHz). Die g -Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt. Mit * ist eine Aufbau bedingte Verunreinigung gekennzeichnet, die womöglich mit einem Signal, das einem freien Radikal zugeordnet werden könnte, überlagert.

8.3.5 ESR-Spektrum mit Simulation der Reaktion von 52 mit NF_3 nach 5 Sekunden

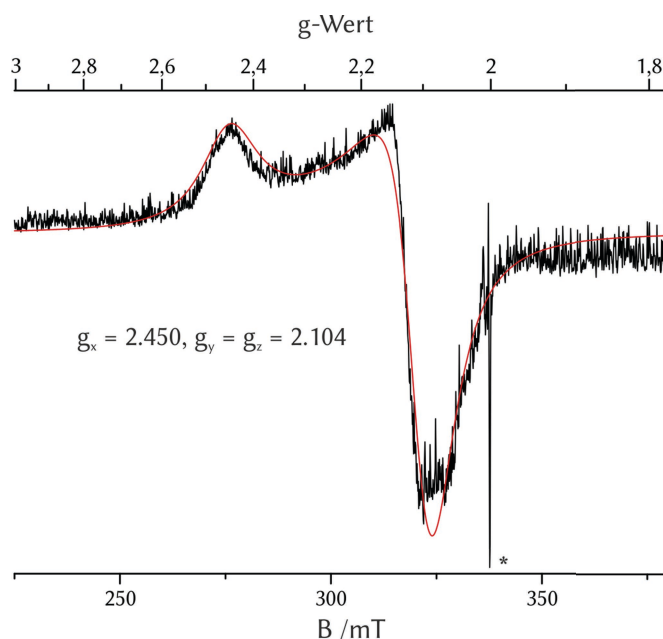


Abbildung 8.15 ESR-Spektrum (schwarz) und Simulation (rot) der Reaktion von 52 (0.87 mmol/L in Benzol) mit NF_3 nach 5 Sekunden (77 K, 9.46 GHz). Die g -Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt. Mit * ist eine Aufbau bedingte Verunreinigung gekennzeichnet, die womöglich mit einem Signal, das einem freien Radikal zugeordnet werden könnte, überlagert.

8.3.6 Differenz-ESR-Spektrum der Reaktion von 52 mit NF_3 nach fünf Sekunden bei 90%igem Eduktanteil

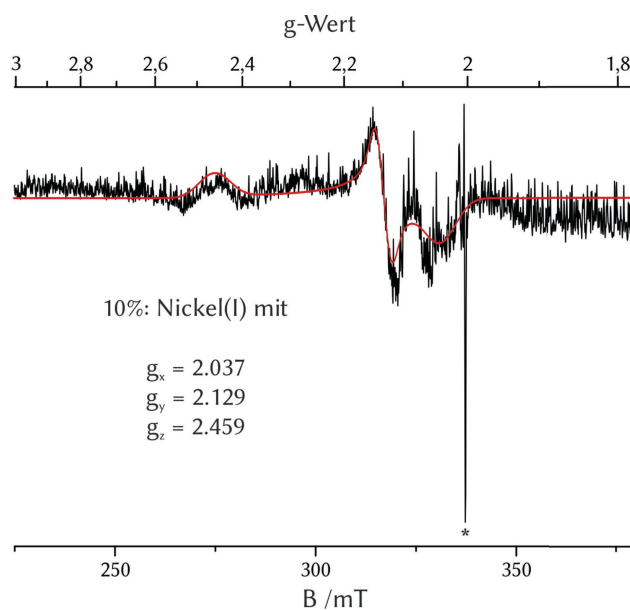


Abbildung 8.16 ESR-Spektrum (schwarz) mit Simulation (rot), das erhalten wird, wenn das ESR-Spektrum von **52** von dem ESR-Spektrum, das bei der Reaktion von **52** und NF_3 nach 5 Sekunden erhalten wird, mit einem Spinanteil von 90% abgezogen wird. Der verbleibende Spinanteil wurde einer Nickel(I)-Verbindung zugeordnet. Die g-Werte wurden durch spektrale Simulation bestimmt. Mit * ist eine Aufbau bedingte Verunreinigung gekennzeichnet, die womöglich mit einem Signal, das einem freien Radikal zugeordnet werden könnte, überlagert.

8.4 EDX-Spektren

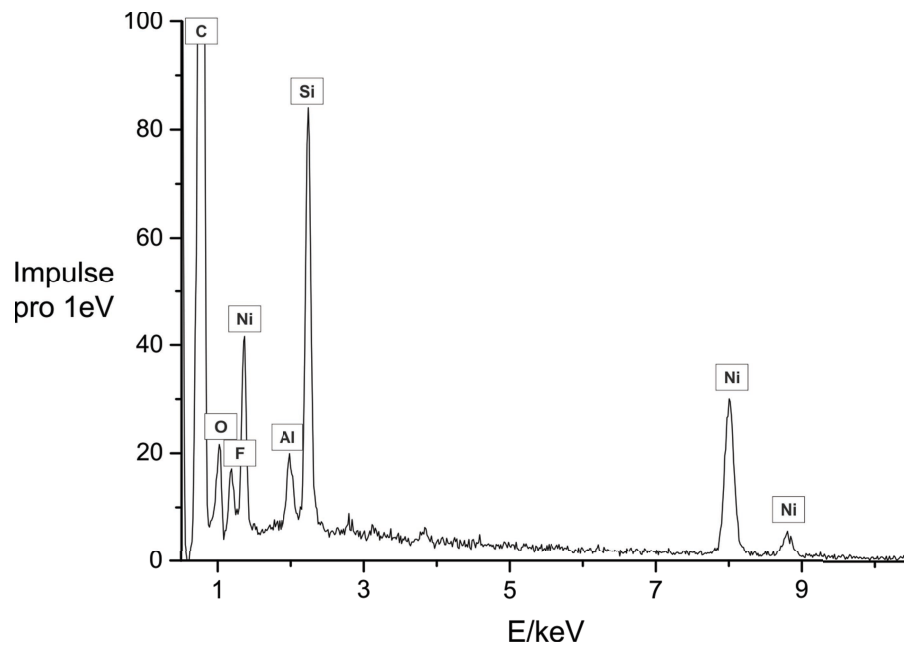


Abbildung 8.17 Das EDX-Spektrum von 76. Die Zuordnung der Signale kann den Beschriftungen entnommen werden. Silizium, Aluminium und Teile des Sauerstoffs sind auf die Oberflächenatome des verwendeten Probenträgers sowie vermutlich Schliff fett zurückzuführen.

8.5 Kristallografische Daten

Verbindung	$[(L^{tBu}Ni^I)_x(\mu_3-Br)_xK_x]$ (56) ^{ffff}	$[(L^{Me6}Ni^{II})_2(\mu-Br)_2]$ (67)
empirische Formel	$C_{107}H_0Br_3K_3N_6Ni_3$	$C_{42}H_{50}Br_2N_4Ni_2$
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	1902.29	888.10
Messtemperatur /K	100(2)	100(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, Cc	Monoklin, P2 ₁ /n
Einheitszelle a /Å	32.946(4)	12.7814(4)
b /Å	23.350(4)	9.03.06(3)
c /Å	23.219(4)	17.4435(6)
α /°	90	90
β /°	130.678(7)	103.469(3)
γ /°	90	90
Volumen der Einheitszelle / Å ³	13546(4)	1958.02(11)
Z, berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4, 0.933	2, 1.506
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.424	3.037
F(000)	3720	912
Θ -Bereich /°	2.313-25.234	3.28-29.66
gemessene/unabhängige Reflexe	265893/24234	15208/3820
[R(int)]	0.0916	0.0763
Vollständigkeit Θ_{max} /°	99.2	98.4
Güte der Anpassung F ²	1.752	1.032
endgültige R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0812$	$R_1 = 0.0600$
	$wR_2 = 0.2286$	$wR_2 = 0.1638$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0954$	$R_1 = 0.0693$
	$wR_2 = 0.2343$	$wR_2 = 0.1756$
max./min. Restelektronendichte/ -vakanz /e·Å ⁻³	2.107/-0.663	1.697/-2.039

^{ffff} Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. Es handelt sich um eine vorläufige Lösung der Kristallstruktur.

Verbindung	$[(L^{Me_6}Ni^I)_2]$ (70)	$[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-S)] \cdot n\text{-Hexan}$ (75)
empirische Formel	$C_{42}H_{50}N_4Ni_2$	$C_{76}H_{120}N_4Ni_2S$
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	728.24	1239.24
Messtemperatur /K	100(2)	100(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	Triklin, P $\bar{1}$	Monoklin, P2 ₁
Einheitszelle a /Å	9.5181(3)	13.0015(4)
b /Å	15.9446(5)	21.0942(5)
c /Å	18.7375(6)	13.4945(3)
α /°	80.597(3)	90
β /°	78.901(3)	101.360(2)
γ /°	74.782(3)	90
Volumen der Einheitszelle / Å ³	2673.42(15)	3628.44(16)
Z, berechnete Dichte /g·cm ⁻³	3, 1.357	2, 1.134
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.092	0.590
F(000)	1158	1352
Kristallmaße /mm	0.290×0.187×0.090	0.220×0.190×0.150
Θ -Bereich /°	3.27-29.50	3.26-29.50
gemessene/unabhängige Reflexe	47733/14873	42017/20079
[R(int)]	0.0602	0.0457
Vollständigkeit Θ_{max} /%	99.8	99.8
Güte der Anpassung F ²	0.906	1.063
endgültige R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0444$	$R_1 = 0.0431$
	$wR_2 = 0.1101$	$wR_2 = 0.1049$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0752$	$R_1 = 0.0630$
	$wR_2 = 0.1174$	$wR_2 = 0.1207$
max. und min.		
Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.987/−0.906	0.692/−0.613

Verbindung	[L ^{tBu} Ni ^{II} F] (76)	[(L ^{tBu} Ni ^{II})(aq)][B(Ar ^F) ₄].DCM (97)
empirische Formel	C ₃₅ H ₅₃ FN ₂ Ni	C ₆₈ H ₆₉ BCl ₂ F ₂₄ N ₂ NiO
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	579.50	1526.67
Messtemperatur /K	100(2)	10(2)
Wellenlänge /Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, C2/c	Triklin, P – 1
Einheitszelle a /Å	23.526(7)	13.2884(6)
b /Å	8.486(4)	13.4974(6)
c /Å	17.163(5)	21.0016(9)
α /°	90	106.030(2)
β /°	108.59(2)	93.404(2)
γ /°	90	91.630(2)
Volumen der Einheitszelle / Å ³	3248(2)	3610.0(3)
Z, berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4, 1.185	2, 1.404
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.628	0.447
F(000)	1256	1564
Kristallmaße /mm	0.50×0.45×0.42	0.28×0.26×0.24
Θ-Bereich /°	3.38-26.00	2.189-25.403
gemessene/unabhängige Reflexe	3196/3196	163872/13235
[R(int)]	0.000	0.0851
Vollständigkeit Θ _{max} /°	99.8	99.5
Güte der Anpassung F ²	1.068	1.056
endgültige R-Indizes [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0323	R ₁ = 0.0816
	wR ₂ = 0.0845	wR ₂ = 0.2339
R-Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.0342	R ₁ = 0.0910
	wR ₂ = 0.0855	wR ₂ = 0.2434
max. und min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	0.309/–0.473	3.049/–0.813

Verbindung	$[(L^{tBu}Ni^{II})_2(\mu-Cl)_2Na][B(Ar^F)_4]$ (103)
empirische Formel	$C_{102}H_{118}BCl_2F_{24}N_4NaNi_2$
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	2078.12
Messtemperatur /K	100(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin P2 ₁ / <i>n</i>
Einheitszelle a /Å	20.429(4)
b /Å	18.575(3)
c /Å	26.841(5)
α /°	90
β /°	97.287(6)
γ /°	90
Volumen der Einheitszelle / Å ³	10103(3)
Z, berechnete Dichte /g·cm ⁻³	4, 1.366
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	0.522
F(000)	4320
Kristallmaße /mm	0.050×0.045×0.040
Θ -Bereich /°	2.223-25.503
gemessene/unabhängige Reflexe	102716/18625
[R(int)]	0.1138
Vollständigkeit $\Theta_{max}/\%$	98.9
Güte der Anpassung F^2	1.135
endgültige R-Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0683$
	$wR_2 = 0.1664$
R-Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.1185$
	$wR_2 = 0.1925$
max. und min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.853/−0.964

Verbindung	$\{[L^{tBuO}Ni^{II}Cl[Na(OEt_2)]]_2[B(Ar^F)_4]_2\}$ (108)
empirische Formel	$C_{142}H_{138}B_2Cl_2F_{48}N_4Na_2Ni_2O_6$
Molekulargewicht /g·mol ⁻¹	3164.48
Messtemperatur /K	100(2)
Wellenlänge /Å	1.54178
Kristallsystem, Raumgruppe	Monoklin, P2 ₁ / n
Einheitszelle a /Å	20.1649(18)
b /Å	12.8868(13)
c /Å	31.862(3)
α /°	90
β /°	98.703(6)
γ /°	90
Volumen der Einheitszelle / Å ³	8184.4(14)
Z, berechnete Dichte /g·cm ⁻³	2, 1.284
Absorptionskoeffizient /mm ⁻¹	1.555
F(000)	3240
Kristallmaße /mm	0.24×0.120×0.020
Θ -Bereich /°	2.437-66.807
gemessene/unabhängige Reflexe	54264/14091
[R(int)]	0.0942
Vollständigkeit Θ_{max} /%	97.0
Güte der Anpassung F ²	1.145
endgültige R-Indizes [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.1194
	wR ₂ = 0.2910
R-Indizes (alle Daten)	R ₁ = 0.1730
	wR ₂ = 0.3192
max. und min. Restelektronendichte /e·Å ⁻³	1.776/-0.753

8.6 Danksagung

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.

8.7 Publikationen und Konferenzbeiträge

„Small Molecule Activation“, Bloomingdale, Chicago, USA, 15.–18. Juli **2014**, Posterpräsentation, „The 8-Electron Reduction of Sulfur Hexafluoride at β -Diketiminato Nickel Complexes“;

"The Activation of Sulfur Hexafluoride at Highly Reduced Low-Coordinate Nickel Dinitrogen Complexes", P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2788–2791; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 2750–2753;

„17th European Symposium on Fluorine Chemistry 2013“, Paris, Frankreich, 21.–25. Juli **2013**, Posterpräsentation, "The Activation of Sulfur Hexafluoride at Low-Coordinated Nickel Dinitrogen Complexes";

„Koordinationschemietreffen 2013“, Bayreuth, Deutschland, 24.–26. Februar **2013**, Posterpräsentation, "Die Aktivierung von kleinen schwefelhaltigen Molekülen an Beta-Diketiminato-Nickel-Komplexen";

8.8 Lebenslauf

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.

8.9 Selbstständigkeitserklärung

„Ich erkläre, dass ich die Dissertation selbstständig und nur unter Verwendung der von mir gemäß § 7 Abs. 3 der Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, veröffentlicht im Amtlichen Mitteilungsblatt der Humboldt-Universität zu Berlin Nr. 126/2014 am 18.11.2014 angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.“

Berlin, den 31. 3. 2016
